N° d'ordre 125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Boris PASKOFF

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1re Thèse : Additions radicalaires d'alcools au β-pinène.

2e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 juillet 1968, devant la Commission d'Examen :

MM. G. BRUS, Doyen honoraire ..... *Président.*
R. LALANDE, Professeur .....
J. VALADE, Professeur ..... *Examinateurs.*
P. BOTHOREL, Professeur .....

— 1968 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549612_0016

N° d'ordre 125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Boris PASKOFF

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1re Thèse : Additions radicalaires d'alcools au β-pinène.

2e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 juillet 1968, devant la Commission d'Examen :

MM. G. BRUS, Doyen honoraire ..... *Président.*
R. LALANDE, Professeur .....
J. VALADE, Professeur .... *Examinateurs.*
P. BOTHOREL, Professeur .....

— 1968 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. BRUS

Doyen

M. CALAS

Professeurs honoraires

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M.	MILLOUX	
M.	DANGEARD	
M.	CAU	
M.	GENEVOIS	

Professeurs

MM.	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie Organique
	GAY	Cristallographie et minéralogie
	PACAULT	Chimie Physique
	SCHOELLER	Géologie
	DAVID	Physiologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale

MM.	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire
	HAGENMULLER	Chimie minérale
	CREAC'H	Biologie animale
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	LAFARGUE	Physique (C.S.U. de PAU)
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie (C.S.U. de PAU)
	FRAINNET	Chimie organique
	HOARAU	Chimie physique
	MARCHAND	Chimie
	LALANDE	Chimie appliquée
	GOTTIS	Géologie dynamique
	LEMANCEAU	Chimie
	CARDO	Psychophysiologie
	ROCH	Physique
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	CLASTRE	Cristallographie physique
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
	VALADE	Chimie organique
	SURDIN	Automatique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie
	MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
MM.	CLIN	Géologie
	LOCHET	Physique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques

Mlle	LAFFITTE	Physique
MM.	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique
	SIMONOFF	Chimie physique
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Physique théorique
	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU
	PINEAU	Chimie
	LEVEQUE	Géologie approfondie
	BOUSSEAU	Physique
	MENNRATH	Physique
	ANDRE	Biologie animale
	BOUAS-LAURENT	Chimie organique
	N	Biochimie
	N	Informatique
	N	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraires

M. de PUYMALY

Maîtres de conférences

MM.	RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
	DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
	LACAZE	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle	DUTRIEU	Physiologie animale
MM.	RAULT	Chimie minérale
Mme	PETIT	Physique
MM.	BERNET	Génétique
	GOMEL	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BABIN	Physique -C.S.U. de PAU
	FRESNEL	Mathématiques
	MOYES	Géologie
	LUTZ	Botanique
	MOULINES	Chimie
	METRAS	Chimie - C.S.U. de PAU
	POUCHARD	Chimie minérale
	SARDOS	Physique
	MATTENET	Mathématiques - C.S.U. de PAU
	LESCA	Mathématiques
	ARTOLA	Mathématiques

MM. DUMERY ..... Mécanique
DE MATHAN ..... Mathématiques
BECKER ..... Mathématiques
N ..... Physique - C.S.U. de PAU
N ..... Physique théorique
N ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A THIERRY

A TOUS LES MIENS

A Monsieur le Professeur Georges BRUS

Officier de la Légion d'Honneur
Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux
Directeur de l'Institut du Pin
et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux.

A Monsieur Robert LALANDE

Professeur
à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Monsieur le Doyen BRUS, Directeur de l'Institut du Pin et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, m'a accueilli dans son service et me fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Ce travail a été exécuté sous la direction de Monsieur le Professeur LALANDE. Je suis heureux de lui exprimer mon sincère attachement et ma profonde gratitude pour ses conseils et la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs VALADE et BOTHOREL qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

Monsieur M. CAZAUX m'a fait profiter de son expérience en chimie organique ; il a su me montrer ce qu'exigeait un travail de recherche. Son amitié a été pour moi une aide efficace et précieuse. Je l'assure de ma particulière reconnaissance.

Nombreux sont ceux qui m'ont apporté leur concours dans les domaines qui leur étaient propres. Je tiens à remercier tout particulièrement MM. MOULINES, BOURGEOIS et PETRAUD ainsi que Mme BOURGEOIS.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire de Chimie Appliquée dont le concours amical ne m'a jamais fait défaut.

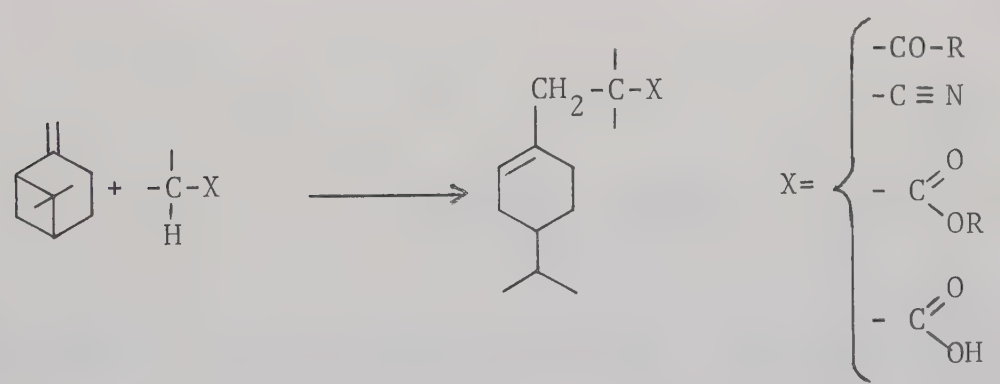
Enfin, ma reconnaissance est acquise à Mmes DUPUY et BLANCHARD pour la part qu'elles ont prise dans la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

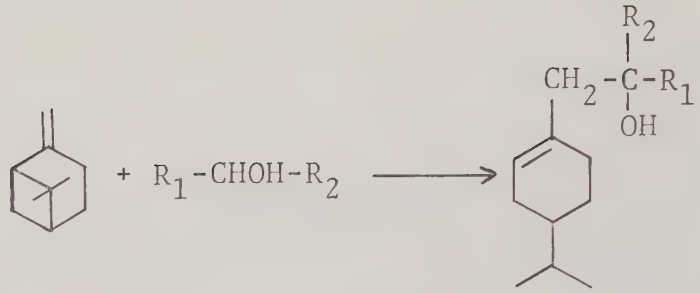
INTRODUCTION

Les additions radicalaires aux alcènes ont fait l'objet de nombreux travaux.

Depuis quelques années, le laboratoire étudie le comportement du β-pinène envers les radicaux libres provenant de composés Σ-H. Parmi les fonctions polyvalentes, les nitriles, esters, cétones, acides et anhydrides ont été additionnés sur cette oléfine. Ils ont conduit principalement à des composés à structure p-menthénique où la fonction activante du substrat se trouve en γ de la double liaison éthylénique.



Nous nous sommes proposés d'étendre cette étude aux alcools,qui réagissent par leur atome d'hydrogène vicinal de l'hydroxyle. Dans les alcools d'addition, on s'attend à trouver le groupe OH sur le carbone en β de la double liaison intracyclique.



Plusieurs aspects de ces additions ont particulièrement retenu notre attention :

- Détermination de la structure p-menthénique des composés d'addition par des méthodes physicochimiques.

- Identification des produits d'addition par comparaison à des alcools de référence.

- Recherche d'une attaque radicalaire sur les hydrogènes portés par le carbone en β du groupe OH.

Par ailleurs, il a été signalé la formation d'un composé cétonique lors de l'addition du cyclohexanol sur l'octène-1. Pour chaque addition d'alcool, nous avons recherché la présence du composé carbonylé correspondant.

Nous avons effectué des recoupements de structure basés sur des produits de référence obtenus par addition radicalaire, sur le β-pinène, d'aldéhydes ou de dérivés de l'acide formique.

Ce travail était entrepris lorsque WATANABE a décrit comme l'acétyl-10 pinane le produit d'addition de l'éthanal sur le β-pinène. Ce résultat surprenant nous a conduit à reprendre cette réaction. La cétone obtenue a été identifiée mais elle ne correspond pas à l'acétyl-10 pinane. Nous avons préparé les acétyl-10 pinanes cis et trans à partir des myrtanols correspondants. Ces derniers nous ont permis de synthétiser également une série de couples de

composés stéréoisomères à structure pinanique.

Une étude en R.M.N. de ces derniers a été envisagée.

Notre étude sera ainsi divisée :

GENERALITES

TECHNIQUES GENERALES

PREMIERE PARTIE

ADDITION RADICALAIRE DU METHANOL ET DE DERIVES DE L'ACIDE FORMIQUE AU β-PINENE

CHAPITRE I : Addition du méthanol au β-pinène

CHAPITRE II : Addition de dérivés de l'acide formique au β-pinène

CHAPITRE III : Synthèses à partir de l'isopropyl-4 cyclohexanone

CHAPITRE IV : Partie expérimentale.

DEUXIEME PARTIE

ADDITION RADICALAIRE DES ALCOOLS PRIMAIRES AU β-PINENE

CHAPITRE I : Addition radicalaire de l'éthanol et de l'éthanal au β-pinène

CHAPITRE II : Addition d'alcools primaires

CHAPITRE III : Synthèses en série pinanique

CHAPITRE IV : Partie expérimentale

TROISIEME PARTIE

ADDITION RADICALAIRE DES ALCOOLS SECONDAIRES AU β-PINENE

CHAPITRE I : Etude des réactions et du produit majoritaire

CHAPITRE II : Identification des produits secondaires

CHAPITRE III : Partie expérimentale.

GENERALITES ET TECHNIQUES GENERALES

GENERALITES

Un composé AB s'additionne sur une oléfine $CH_2=CHR$, en présence d'un peroxyde, suivant les réactions ([o1])([o2])([o3]):

Initiation	$R'O-OR' \longrightarrow$	$2\ R'O^{\cdot}$	(1)
	$R'O^{\cdot} + AB \longrightarrow$	$R'OB + A^{\cdot}$	(2)
Propagation	$A^{\cdot} + CH_2=CHR \longrightarrow$	$ACH_2-\dot{C}HR$	(3)
	$ACH_2-\dot{C}HR + AB \longrightarrow$	$A^{\cdot} + ACH_2-CHBR$	(4)
Interruption	$2A^{\cdot} \longrightarrow$	X	(5)
	$2\ ACH_2-\dot{C}HR \longrightarrow$	Y	(6)
	$A. + ACH_2-\dot{C}HR \longrightarrow$	Z	(7)

Dans la phase de propagation, les réactions (3) et (4) peuvent être concurrencées respectivement par l'attaque allylique et la télomérisation .

Attaque allylique :

Le radical $A^{\cdot}$ extrait un atome d'hydrogène en α de la double liaison, pour donner un radical stabilisé par résonance.

$$A^{\cdot} + CH_2=CH-CH_2R \longrightarrow AH + CH_2=CH-\dot{C}HR \qquad (3')$$

$$CH_2=CH-\dot{C}HR \longleftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CHR$$

Télomérisation :

Le radical intermédiaire $ACH_2-\dot{C}HR$ se fixe sur une molécule d'oléfine avec formation du radical I. Ce dernier peut évoluer suivant deux réactions : soit un déplacement de $B^{\cdot}$ qui régénère le radical $A^{\cdot}$, soit une addition sur une autre molécule d'alcène.

$$ACH_2-\dot{C}HR \xrightarrow{AB} ACH_2-CHRB + A^{\cdot} \qquad (4)$$

$$ACH_2-\dot{C}HR \xrightarrow{CH_2=CHR} ACH_2-CHR-CH_2-\dot{C}HR \qquad (4')$$

I

Les produits d'addition de la forme $A(CH_2-CHR)_nB$ avec $n \geqslant 2$, sont appelés télomères.

K_t et K_a étant respectivement les constantes de vitesse des réactions (4) et (4'), on montre que le rapport de la fraction molaire du produit de monoaddition à la fraction molaire des télomères est de la forme :

$$\frac{K_t\,[AB]}{K_a\,[\text{oléfine}]} = \frac{C\,[AB]}{[\text{oléfine}]}$$

C est la constante de transfert de chaîne.

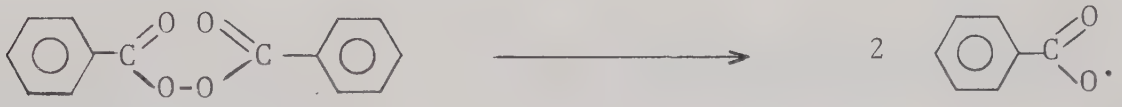
On obtient donc facilement le produit d'addition lorsque la constante de transfert de chaîne est supérieure ou même légèrement inférieure à l'unité. Dans le cas

contraire, on diminue la télomérisation en utilisant un rapport (AB)/(oléfine) très élevé.

INITIATEURS :

Ces réactions d'addition sont initiées par la lumière ultraviolette, les rayonnements de haute énergie, les azobisnitriles ou les peroxydes organiques. Parmi ces derniers, les plus utilisés sont les peroxydes de benzoyle et de di-t-butyle.

Le peroxyde de benzoyle se décompose thermiquement en radicaux benzoyloxy qui captent un atome d'hydrogène du substrat ΣH pour donner l'acide benzoïque et des radicaux Σ· .



Le domaine d'utilisation de ce peroxyde se situe entre 80 et 100°.

Le peroxyde de di-t-butyle se décompose en radicaux t-butoxy qui extraient un atome d'hydrogène du substrat ΣH avec formation de t-butanol et de radicaux Σ·.

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2\ (CH_3)_3CO\cdot$$

$$(CH_3)_3CO\cdot + \Sigma H \longrightarrow (CH_3)_3\text{-}COH + \Sigma\cdot$$

Le radical t-butoxy peut aussi se transformer en acétone et en radical $CH_3^{\cdot}$.

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3COCH_3 + CH_3^{\cdot}$$

Le radical méthyle ainsi formé réagit sur le substrat ΣH pour donner du méthane et un radical $\Sigma^{\cdot}$.

$$CH_3^{\cdot} + \Sigma H \longrightarrow CH_4 + \Sigma^{\cdot}$$

Le peroxyde de di-t-butyle, dont la durée de demi-vie passe de 20 heures à 120° à 1 heure à 150°, est utilisable dans cet intervalle de température.

CONDITIONS DE REACTION :

Chacune des étapes de la propagation doit être exothermique ou, tout au moins, ne pas exiger l'absorption d'une trop grande quantité d'énergie.

Dans la réaction (3),il y a perte de l'énergie de résonance du radical $\dot{A}$ et gain de celle de ACH_2-$\dot{C}HR$. Donc un radical A$^{\cdot}$ fortement stabilisé par résonance diminue l'exothermicité de la réaction (3), tandis qu'un radical ACH_2-$\dot{C}HR$ fortement résonant augmente l'efficacité de la même réaction. Dans la réaction (4),on rencontre la situation opposée,puisqu'il y a perte de l'énergie de ACH_2-$\dot{C}HR$ et gain de l'énergie de A$^{\cdot}$.

La réaction (3) peut être influencée par l'encombrement stérique. Ceci explique, en particulier, la faible réactivité des oléfines à double liaison non terminale. En fait, si l'orientation du radical A$^{\cdot}$ sur le carbone le moins substitué est due en grande partie au facteur stérique, elle dépend aussi de la stabilisation du radical intermédiaire ainsi créé . On n'a pu établir avec certitude l'importance de l'effet

stérique lors de la réaction (4).

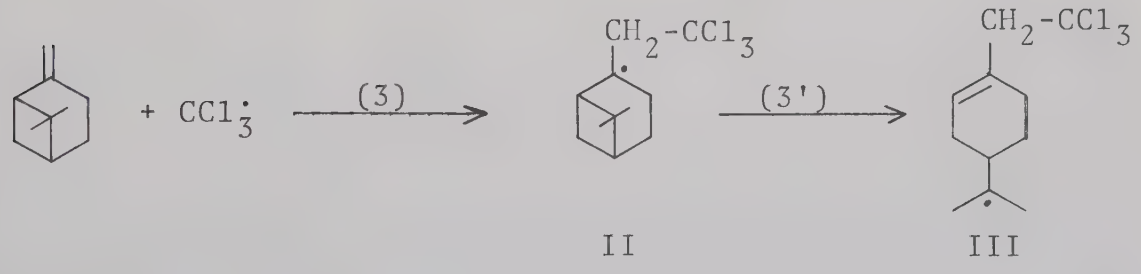
De fortes influences polaires interviennent également dans l'étape de propagation. Par exemple, un radical "accepteur", c'est-à-dire portant des groupes attracteurs d'électrons, aura tendance à se fixer sur un carbone riche en électrons. L'existence de ces effets polaires a été largement démontrée par l'étude des réactions compétitives.

Tous ces facteurs sont également importants et peuvent déterminer la réussite ou l'échec d'une réaction donnée.

ADDITIONS RADICALAIRES AU β-PINENE

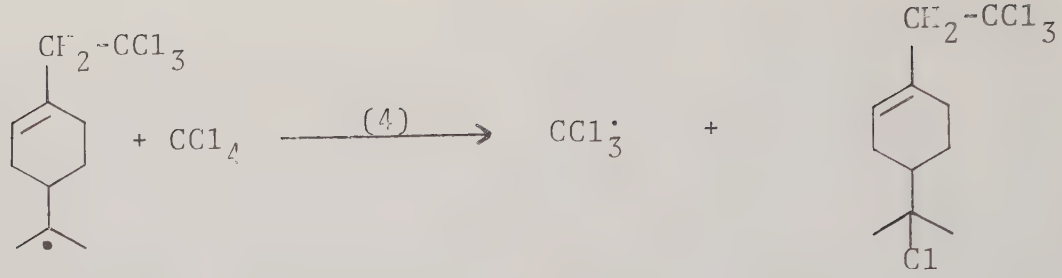
OLDROYD et coll. ([O4]) d'une part, DUPONT et coll.([O5]) d'autre part, réalisant l'addition radicalaire du tétrachlorure de carbone sur le β-pinène, ont obtenu un composé de structure p-menthénique.

Le radical $\dot{C}Cl_3$, créé lors de la phase d'initiation, se fixe sur le β-pinène pour donner le radical II qui se transpose en radical p-menthénique III, par ouverture du cycle à quatre chaînons.



II III

III réagit sur le substrat pour régénérer le radical CCl_3. et donner une molécule de produit d'addition.

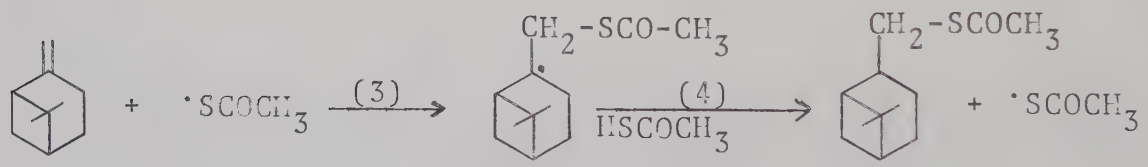


La transposition (3') serait donc beaucoup plus rapide que la réaction de transfert du radical II .

Depuis, de nombreux composés ont été additionnés sur le β-pinène : le chloroforme ([06]), le chloral ([07]), le trichlorosilane ([08]), et plus récemment l'acétone ([09]), l'acétylacétate d'éthyle ([09]), les nitriles ([10]), les acides, les anhydrides d'acides ([11]) et les esters ([12]).

Chacune de ces additions a conduit à un composé de structure p-menthénique.

Il semble cependant que l'acide éthane thioïque conduise à un composé d'addition de structure pinanique ([13]).



En effet, on ne relève aucune absorption vers 800 cm^{-1} (γ_{CH} éthylénique). Ce résultat surprenant peut s'expliquer par l'exceptionnelle labilité de l'hydrogène porté par l'atome de soufre.

Récemment, WATANABE a prétendu obtenir la méthyl pinanyl-10 cétone par addition radicalaire de l'acétaldéhyde au β-pinène ([14]). Nous montrerons, par la suite, qu'une telle

structure ne peut être retenue et que la cétone d'addition est la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone.

ADDITION RADICALAIRE DES ALCOOLS

Les premières additions radicalaires d'alcools sur les oléfines, initiées par les peroxydes, montrent que les radicaux libres attaquent ces composés pour extraire un atome d'hydrogène situé en α du groupe hydroxyle ([15]).

IV

La rupture de la liaison O-H n'a jamais été signalée. En effet, l'énergie de dissociation d'une telle liaison est d'environ 100 kilocalories ([16]).

En conséquence, les alcools primaires et secondaires s'additionnent sur une double liaison pour donner respectivement des alcools secondaires et tertiaires. Seul le méthanol conduit à un alcool primaire. La fixation radicalaire des alcools tertiaires, qui n'ont pas d'atome d'hydrogène réactif, ne semble pas avoir été étudiée.

Une étude des réactivités relatives de différents composés fonctionnels montre que les alcools s'additionnent avec de très faibles rendements. Ceci est dû probablement au faible caractère électrophile du radical IV.

La facilité d'addition des alcools dépend principalement de la nature de la liaison C-H mise en jeu lors de la réaction de transfert et décroît selon la séquence :
alcools secondaires > alcools primaires > méthanol.

Les constantes de transfert relatives aux additions de différents alcools sur une même oléfine ont été calculées en utilisant la formule de MAYO ([17]) ([18]):

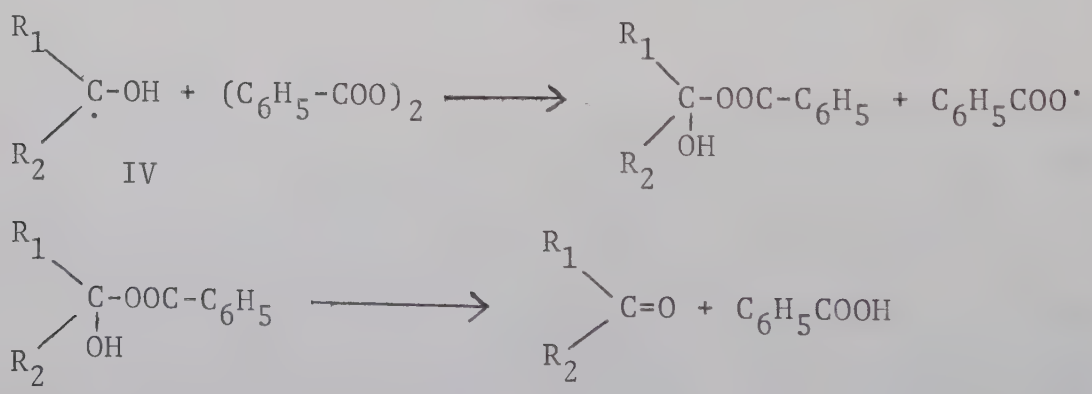
$$C = \frac{(M)}{(S)} \times \frac{1}{P-1}$$

P représente le nombre moyen de molécules d'oléfine par molécule de produit d'addition. (M) et (S) sont respectivement les concentrations en alcool et en oléfine.

Bien que la précision des valeurs obtenues soit contestable, ces résultats cohérents permettent de prévoir la facilité d'addition de différents alcools sur une double liaison.

L'isopropanol possède les plus fortes constantes de transfert (C = 0,65 pour l'addition sur l'octène-1). Cette valeur reste cependant inférieure à l'unité et explique la fixation difficile des alcools sur les doubles liaisons.

Les peroxydes d'alkyle, en particulier le peroxyde de di-t-butyle, initient ces additions. Le peroxyde de benzoyle, utilisé avec succès dans les autres réactions d'addition, ne peut être employé dans le cas des alcools. En effet, le radical alcool IV réagit plus facilement sur le peroxyde de benzoyle que sur une oléfine ([19]).



L'addition des alcools sur les oléfines fluorées a été très étudiée. Les conditions de réaction sont modifiées par un important effet polaire dû aux atomes de fluor. Le peroxyde de benzoyle est alors un initiateur de choix et l'ordre de réactivité des différentes classes d'alcools est inversé.

TECHNIQUES GENERALES

1) ADDITIONS RADICALAIRES

Les additions radicalaires sont conduites suivant deux techniques générales :

a) dans un autoclave, on introduit le produit à additionner, le peroxyde et le β-pinène. On chauffe progressivement jusqu'à la température d'utilisation de l'initiateur. Le chauffage est alors maintenu pendant 8 heures.

b) dans un ballon à trois tubulures équipé d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit le produit à additionner. Ce dernier est porté à 80 ou 150° suivant que l'initiateur utilisé est le peroxyde de benzoyle ou de di-t-butyle. On ajoute alors goutte à goutte le mélange de β-pinène et de peroxyde. On poursuit le chauffage après la fin de l'addition pendant encore six heures. Ce procédé n'est applicable qu'aux

composés dont le point d'ébullition est au moins égal à la température d'utilisation du peroxyde.

Il est préférable d'opérer ainsi dans le cas de substrats peu réactifs. En effet, l'addition goutte à goutte du mélange β-pinène-peroxyde permet de maintenir le rapport molaire alcool/oléfine le plus élevé possible.

Lorsque la réaction d'addition est terminée, on sépare par distillation les produits de décomposition du peroxyde, les réactifs en excès et le produit d'addition.

Dans le cas des additions d'alcools sur le β-pinène, le composé d'addition obtenu par distillation est purifié par chromatographie sur silice.

2) DETERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES

- Les points de fusion sont mesurés au banc chauffant ou au microscope à platine chauffante de KOFLER. Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.

- Les indices de réfraction sont pris à 20° au réfractomètre d'ABBE (Carl Zeiss).

- Les mesures de pouvoir rotatoire sont faites avec un polarimètre PERKIN-ELMER 141 sur les composés en solution alcoolique ($C \neq 0,01$ g/cm^3).

$$[\alpha] = \frac{\alpha \text{ mesuré}}{1(\text{dm}).C(\text{g/cm}^3)}$$

3) CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES

a) Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique nous a été très utile sous différents aspects :

- Identification de produits synthétisés par comparaison avec des échantillons purs.

- Contrôle de pureté.

- Etablissement de bilans réactionnels.

Nous avons utilisé les appareils suivants :

Marque & type	Usage	Colonnes		Gaz vecteur	Détection
		L m	D cm		
Shandon FB-4	Analytique	2	0,32	Azote	Ionisation de flamme
Aerograph 1520	Analytique	2	0,32	Azote	Ionisation et catharomètre

Les colonnes dont nous avons disposé sont présentées dans le tableau suivant :

Phase stationnaire	Support solide (granulométrie Mesh)	Taux d'imprégnation %
Carbowax 1500	Chromosorb P 35/80	20
Silicone S E 30	Chromosorb W 60/80	5
Versamid 900	Chromosorb W 60/80	20

Phase stationnaire	Support solide (granulométrie Mesh)	Taux d'imprégnation %
Hyprose SP-80	Chromosorb W 60/80	20
Squalène	Chromosorb W 60/80	20
Succinate de diéthylène-glycol	Chromosorb W 80/100	20

b) Spectrographie infrarouge

Les spectres de routine sont enregistrés sur des spectrographes PERKIN-ELMER 137 infracord (400-700 cm^{-1}) et PERKIN-ELMER 237 (4000-625 cm^{-1}).

Les spectres de précision sont effectués en solution sur un spectrographe BECKMAN IR 12 (4000-200 cm^{-1}), équipé de 4 réseaux.

c) Résonance magnétique nucléaire

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN A-60 A fonctionnant sur 60 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en δ ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne (δ=0).

Dans la plupart des cas, les déplacements chimiques sont mesurés directement après vérification de la linéarité du balayage du champ.

d) Spectrographie de masse

Les spectres de masse sont effectués sur un spectromètre A.E.I. type MS 12 à 70 e.v. .

PREMIERE PARTIE

ADDITION RADICALAIRE
DU METHANOL ET DE DERIVES DE L'ACIDE FORMIQUE
AU β-PINENE

CHAPITRE I

ADDITION DU METHANOL AU β-PINENE

Nous envisageons,tout d'abord, le cas particulier de l'addition radicalaire du méthanol. En effet, ce dernier est le seul alcool qui conduise normalement à un alcool primaire.

De nombreux travaux ont déjà montré que la fixation radicalaire du méthanol sur diverses oléfines conduisait aux alcools primaires attendus ([2°]). La faible réactivité du méthanol entraînant une télomérisation importante, il est nécessaire d'opérer avec un fort rapport molaire alcool/oléfine. Nous avons donc utilisé les proportions suivantes : méthanol 20 moles : β-pinène 1 mole ; peroxyde de di-t-butyle:0,3 mole. Après réaction, nous isolons, avec un rendement de 7%, le

(p-menthène-1) yl-7 méthanol 1 dont la structure est confirmée par résonance magnétique nucléaire (proton oléfinique, groupe isopropyle et méthylène du CH_2OH).

1

Le spectre infrarouge du produit brut présente une bande carbonyle peu intense. Cette absorption est due à la (p-menthène-1) yl-7 acétone. En effet, en présence d'un substrat peu réactif, une forte proportion des radicaux t-butoxy subit une décomposition monomoléculaire. L'acétone ainsi formée, bien qu'en très faible quantité, s'additionne partiellement sur le β-pinène ([09]). La (p-menthène-1) yl-7 acétone est éliminée du produit d'addition par traitement au réactif de GIRARD et SANDULESCO.

CHAPITRE II

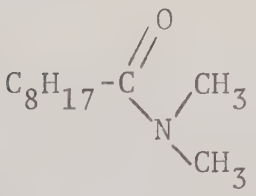
ADDITION DE DERIVES DE L'ACIDE FORMIQUE AU β-PINENE

Nous avons ensuite effectué l'addition radicalaire du diméthylformamide et du formiate de méthyle. Ces derniers réagissent surtout par leur hydrogène formique, et conduisent à des produits d'addition où la fonction activante se trouve en β de la double liaison éthylénique. Nous pouvons ainsi accéder au produit d'addition du méthanol sur le β-pinène.

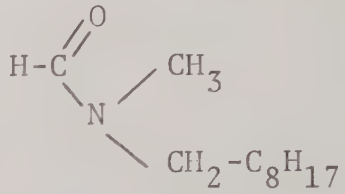
I - ADDITION DU DIMETHYLFORMAMIDE

L'addition du diméthylformamide sur l'octène-1 a déjà été décrite . FRIEDMAN et SHECHTER ([21]) ont montré qu'il

se forme un mélange d'amides d'addition 1/1 contenant 60% de N,N-diméthyl pélargonamide 2 et 40% de N-méthyl N-nonyl formamide 3.

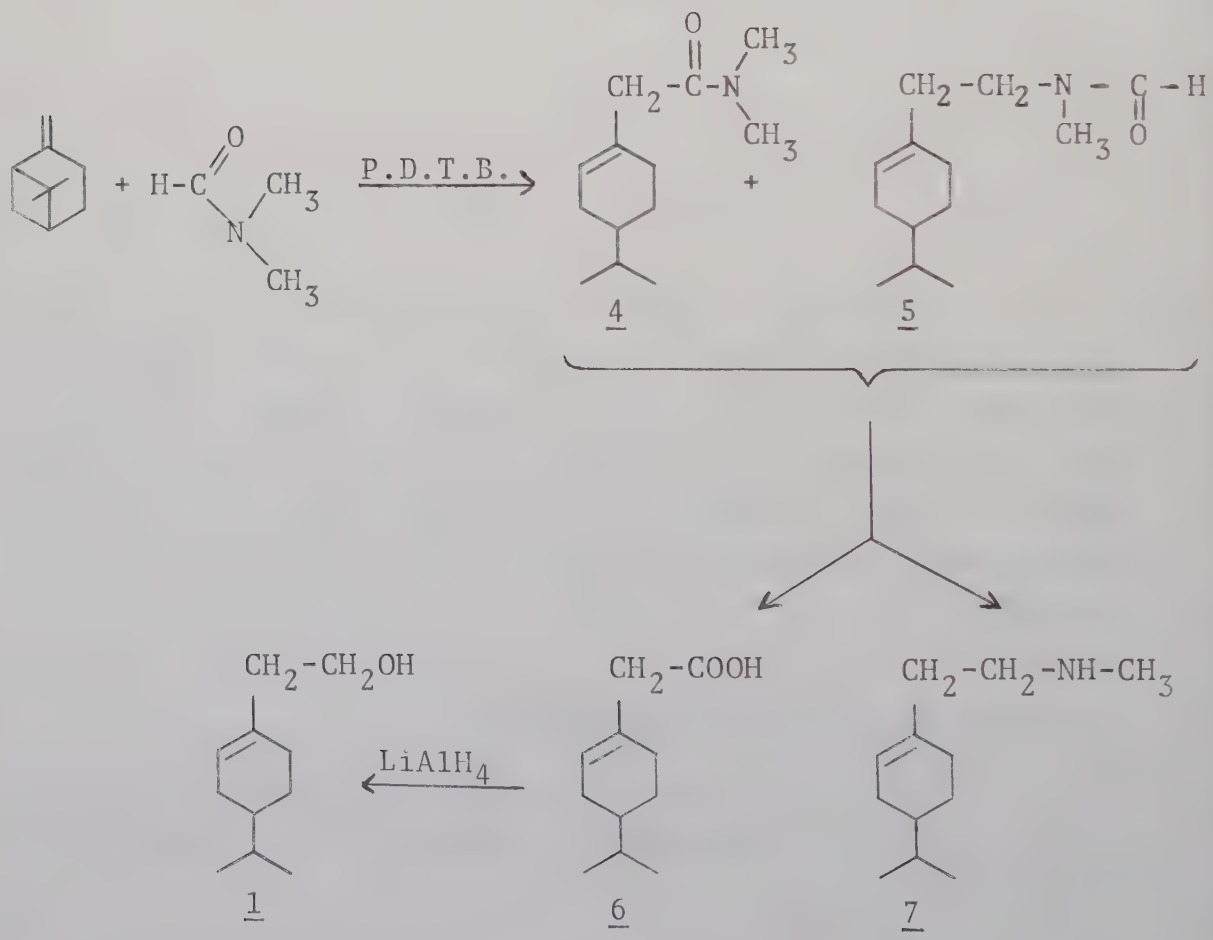


2



3

Nous avons condensé le diméthylformamide sur le β-pinène, en présence de peroxyde de di-t-butyle, dans les proportions molaires respectives 10/1/0,1.



4 5 1 6 7

Le chromatogramme (carbowax) du produit obtenu présente deux pics correspondant aux amides attendus : le N,N-diméthyl (p-menthène-1) yl-7 carbonamide 4 et le N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl formamide 5 .

En effet, la saponification du mélange d'amides isomères par la potasse alcoolique conduit à la N-méthyl. N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl amine 7 et à l'acide (p-menthène-1) yl-7 carboxylique 6 provenant respectivement des amides 5 et 4.

La structure de l'amine a été établie de la façon suivante: en spectroscopie infrarouge, on observe une seule bande ν_{NH} ; de plus, le spectre de résonance magnétique nucléaire présente un pic dû au proton du NH ainsi que les signaux caractéristiques de la structure p-menthénique (H oléfinique et groupe isopropyle). Le spectre de masse est également en accord avec la formule 7 .

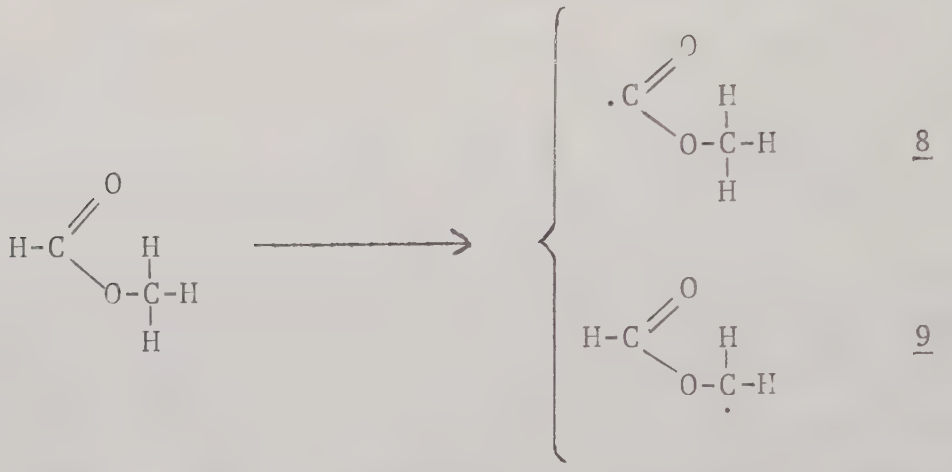
La réduction de l'acide 6 conduit au (p-menthène-1) yl-7 méthanol identique (constantes physiques, spectres infrarouge et résonance magnétique nucléaire, chromatographie en phase vapeur et dérivé cristallisé) au produit d'addition radicalaire du méthanol sur le β-pinène.

A partir de l'amine 7, on prépare le formiate de N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl ammonium qui, chauffé sur chlorure de zinc, conduit à l'amide 5 . Grâce à ce composé de référence, on attribue les deux pics observés dans le chromatogramme précédent aux amides 4 et 5 dans les proportions respectives de 52 et 48%.

2) ADDITION DU FORMIATE DE METHYLE

L'addition du formiate de méthyle sur diverses oléfines a déjà été décrite ([22]). Les différents auteurs indiquent la formation de l'ester méthylique correspondant

à une attaque radicalaire suivant 8 . Il ne semble pas que la formation de l'ester formique, due à une attaque suivant 9 , ait été signalée.

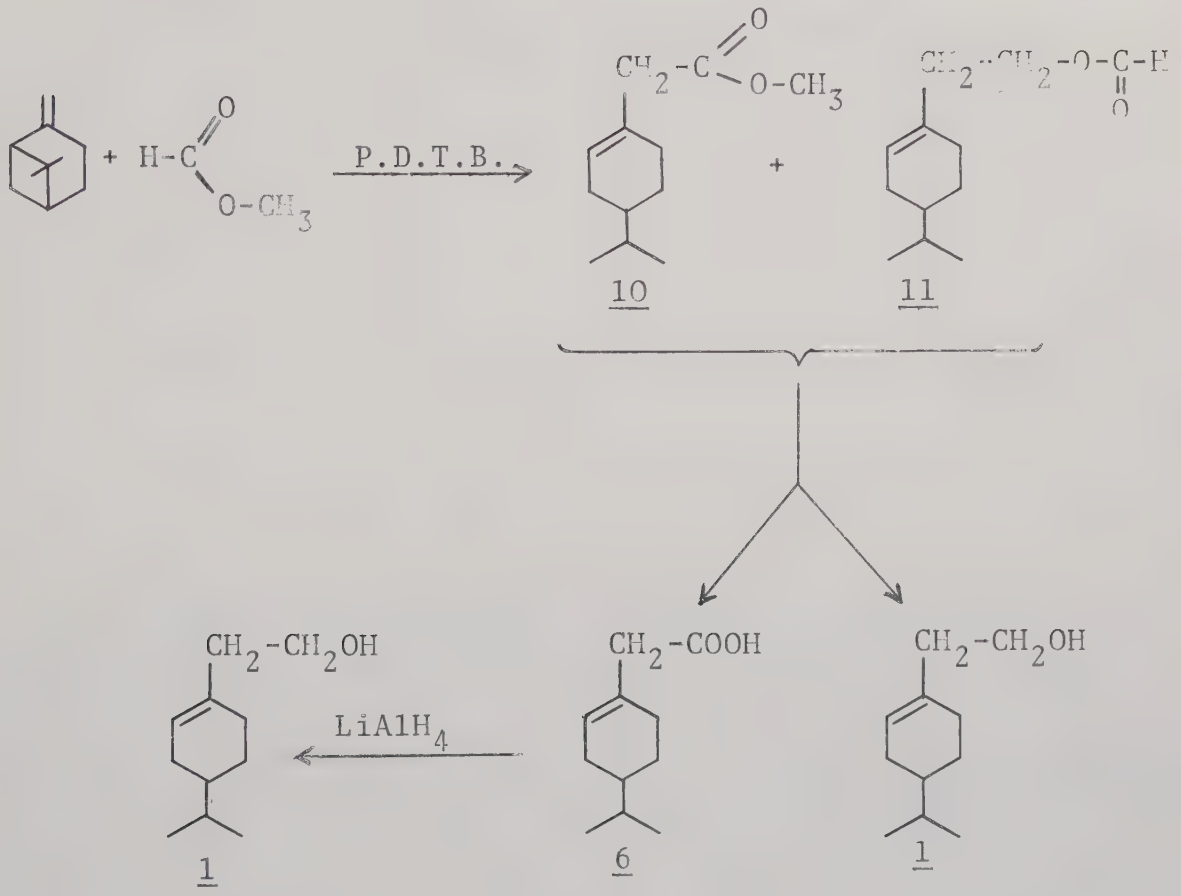


Or, il a été montré ([12]) que les acétates, propionates et butyrates de méthyle et d'éthyle, additionnés sur le β-pinène, subissent une attaque sur les hydrogènes du groupe alcoxy. Cette dernière attaque, généralement très faible (environ 5%), est d'autant plus importante que l'ester est moins réactif.

Le formiate de méthyle donnant seulement un rendement de 10% en produit d'addition, on peut s'attendre à une attaque relativement importante sur le méthyle. De fait, le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit d'addition présente un faible signal vers 8 ppm, attribuable à un proton formiate. En l'intégrant par rapport au proton éthylénique, on évalue à environ 9% la proportion de formiate de (p-menthène-1) yl-7 méthyle 11 .

Ce résultat est confirmé par la chromatographie en phase gazeuse. Un pic minoritaire (environ 10%) est identifié au formiate de (p-menthène-1) yl-7 méthyle 11 par comparaison à un échantillon de référence préparé par

action du formamide sur l'alcool 1 suivant ([23]).



Le mélange des esters d'addition, saponifié, conduit d'une part à l'acide (p-menthène-1) yl-7 carboxylique 6, identique à l'acide obtenu à partir du produit d'addition du diméthylformamide (point de fusion, spectre infrarouge et résonance magnétique nucléaire, chromatographie gazeuse de son ester méthylique), d'autre part au (p-menthène-1) yl-7 méthanol 1, identifié à l'alcool d'addition du méthanol par chromatographie en phase vapeur.

Nous avons vérifié que la réduction de l'acide

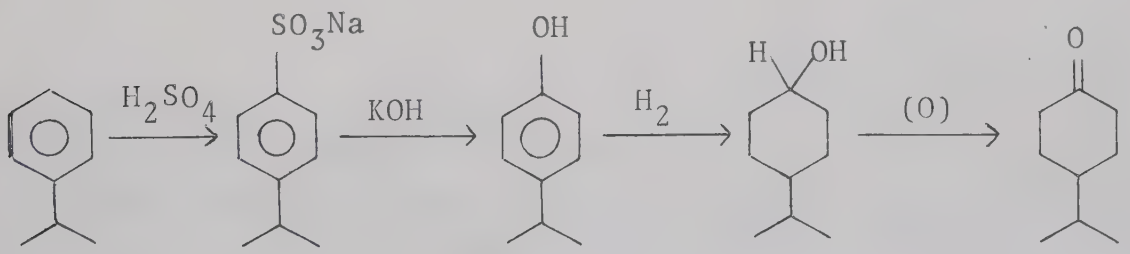
ainsi obtenu conduisait au (p-menthène-1) yl-7 méthanol 1. Cet alcool est identique (spectre infrarouge et résonance magnétique nucléaire, chromatographie gazeuse et dérivé cristallisé) à ceux que nous avons obtenus précédemment.

CHAPITRE III

SYNTHESES A PARTIR DE L'ISOPROPYL-4 CYCLOHEXANONE

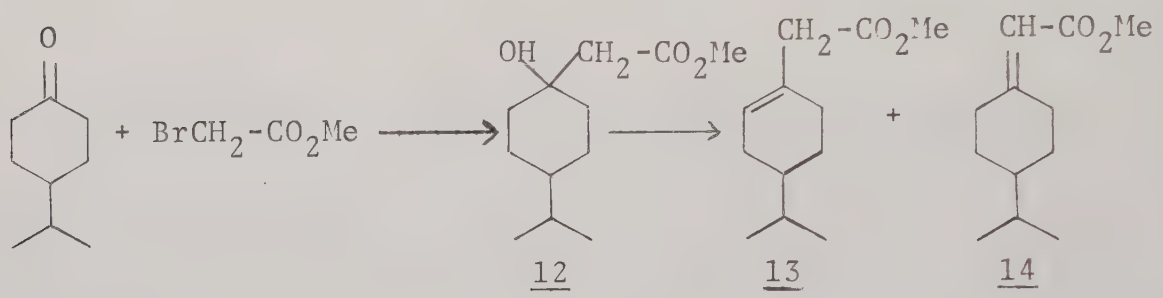
Nous avons essayé de synthétiser par une autre voie certains composés obtenus précédemment par addition radicalaire.

Le produit de départ est l'isopropyl-4 cyclohexanone, préparée à partir du cumène, suivant les réactions ([24]).



La déshydratation de l'hydroxyester 12 résultant de la condensation de REFORMATSKY sur l'isopropyl-4 cyclohexanone, a été réalisée par l'oxychlorure de phosphore, le chlorure de thionyle et l'iode. Il se forme un mélange de (p-menthène-1) yl-7 carboxylate de méthyle et d'isopropyl-4

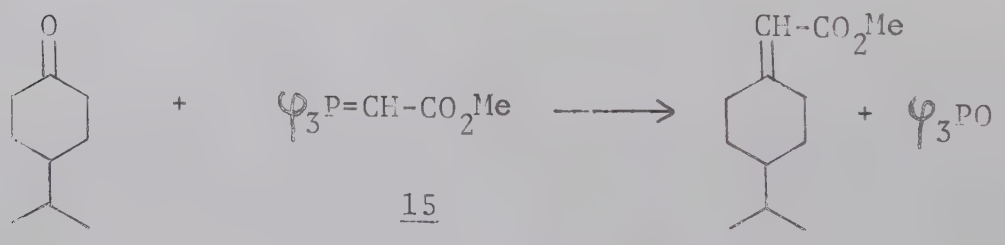
cyclohexylidèneacétate de méthyle. Les proportions relatives de ces deux composés varient suivant la nature du déshydratant utilisé. En effet, dans chaque cas, le produit obtenu présente en chromatographie gazeuse deux pics d'intensité relative variable dont le plus important est identifié, par son temps de rétention, à l'ester obtenu par addition radicalaire du formiate de méthyle sur le β-pinène.



12 13 14

Dans le spectre infrarouge du produit de déshydratation, on observe en particulier une bande $\nu_{C=O}$ conjugué à 1722 cm^{-1}. Dans la région de 5 à 6 ppm (H oléfinique), le spectre de résonance magnétique nucléaire présente deux multiplets. Cette étude en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire nous a permis de penser que le pic minoritaire des chromatogrammes de déshydratation correspondait à l'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétate de méthyle.

Nous avons préparé ce dernier à l'état pur par la réaction de WITTIG ([25]). L'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétate de méthyle 14 ainsi obtenu se révèle exempt de son isomère et identique à l'ester minoritaire obtenu à partir de l'hydroxy-ester.



15 14

Nous avons constaté des différences dans les spectres de résonance magnétique nucléaire des deux isomères 13 et 14. Les protons oléfiniques se manifestent par deux multiplets à 5,48 ppm (ester 13) et à 5,65 ppm (ester 14) . En solution benzénique, les groupes méthoxy donnent deux singulets à 3,41 ppm (ester 13) et 3,48 ppm (ester 14).

Le dosage des mélanges d'esters 13 et 14 obtenus par déshydratation de l'hydroxyester 12 a été réalisé par intégration de ces deux singulets. Les pourcentages obtenus sont en accord avec ceux qui ont été déterminés par chromatographie gazeuse.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de ces dosages en fonction des déshydratants utilisés.

Déshydratant	Chromatographie		R.M.N.	
	13	14	13	14
$POCl_3$	69%	31%	66%	34%
$SOCl_2$	75%	25%	75%	25%
Iode	89%	11%	90%	10%

La synthèse de l'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétate de méthyle 14 a également permis de montrer en chromatographie gazeuse que les esters méthyliques des acides (p-menthène-1) yl-7 carboxyliques 6 sont exempts de leur isomère 14 .

CONCLUSION

Les additions radicalaires du méthanol, diméthylformamide et formiate de méthyle conduisent avec de faibles rendements à des composés de structure p-menthénique.

Le diméthylformamide réagit autant par son hydrogène formique que par ses hydrogènes situés en α de l'atome d'azote.

Dans le cas du formiate de méthyle, les hydrogènes du groupe alcoxy sont très peu réactifs.

Chacun des produits d'addition nous a permis de synthétiser le (p-menthène-1) yl-7 méthanol.

Ce dernier n'a pu être préparé à l'état pur à partir de l'isopropyl-4 cyclohexanone car la déshydratation de l'hydroxyester 12 conduit à un mélange d'esters insaturés.

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ADDITION DU METHANOL

A partir d'un mélange de méthanol (480g), β-pinène (102g), peroxyde de di-t-butyle (33g), on obtient 9g (Rdt=7%) de produit d'addition.

(p-menthène-1) yl-7 méthanol 1

Le (p-menthène-1) yl-7 méthanol est obtenu après traitement du produit brut au réactif T.

$Eb_{0,25} = 78°$; $n_D^{20} = 1,4836$; $d_4^{20} = 0,9280$; $(\alpha)_D = -72°,1$

RM calc. = 51,86 ; RM tr. = 51,84

Analyse : $C_{11}H_{20}O$, Calc.% : C 78,51 H 11,98 O 9,51
Tr. : 78,85 11,75 9,54

Spectre de résonance magnétique nucléaire (CCl_4)

- 1 doublet centré à 0,83 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 multiplet à 5,23 ppm (H oléfinique)
- 1 triplet centré à 3,44 ppm ($\underline{CH_2}OH$)

Dinitro-3,5 benzoate F = 79° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{22}N_2O_6$,
Calc.% : C 59,66 H 6,12 N 7,73 O 26,49
Tr. : 59,31 6,18 7,68 26,44

2) ADDITION DU DIMETHYLFORMAMIDE

A partir d'un mélange de 584 g (8 moles) de diméthylformamide, de 109 g (0,8 mole) de β-pinène et de 12 g (0,08 mole) de peroxyde de di-t-butyle, on obtient 25 g (Rdt = 15%) d'amides d'addition 4 et 5 .

60 g de produit brut d'addition sont traités par la potasse alcoolique à reflux pendant 80 heures. On évapore l'éthanol, dilue le résidu dans l'eau et extrait à l'éther l'amine 7 et les amides 4 et 5 non saponifiés. Par acidification de la phase alcaline, on libère l'acide 6 .

On obtient ainsi 12 g d'acide (p-menthène-1) yl-7 carboxylique 6 (Rdt = 23% par rapport au produit d'addition, Rdt = 44% par rapport à l'amide 4) et 17 g de N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl amine 7 (Rdt = 33% par rapport au produit d'addition, Rdt = 68% par rapport à l'amide 5).

Acide (p-menthène-1) yl-7 carboxylique 6

F = 43° (éther de pétrole)

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$, Calc.% : C 72,49 H 9,95 O 17,56
Tr. : 72,44 9,90 17,77

Sel de S-benzylisothiouronium : F = 191° (alcool aqueux)

Analyse : $C_{19}H_{28}N_2O_2S$,
Calc.% : C 65,48 H 8,10 N 8,04 O 9,18 S 9,20
Tr. : 65,34 8,09 8,20 9,27 9,44

N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl amine 7

$Eb_{0,15}$ = 70° ; n_D^{20} = 1,4777 ; d_4^{20} = 0,8819 ; $(\alpha)_D$ = -77°,2

RM calc. = 58,55 ; RM tr. = 58,16

Analyse : $C_{12}H_{23}N$, Calc.% : C 79,49 H 12,79 N 7,72
Tr. : 79,09 12,89 7,62

Spectre infrarouge : (CCl_4)

ν_{NH} libre : 3336 cm^{-1}

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,36 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,87 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- les signaux correspondant au CH_3 et au CH_2 de part et d'autre de l'atome d'azote se situent dans une région allant de 2,3 à 2,8 ppm.

Spectre de masse :

Pic moléculaire : m/e = 181

Pic de base : m/e = 44 correspondant à l'ion $CH_2{=}\overset{+}{N}H\text{-}CH_3$

Chlorhydrate : F = 156°

Analyse : $C_{12}H_{24}N\,Cl$,

Calc.% :	C 66,18	H 11,11	N 6,43	Cl 16,28
Tr. :	65,99	11,01	6,26	16,10

(p-menthène-1) yl-7 méthanol 1

La réduction de 20 g (0,1 mole) d'acide 6 par 3,8 g (0,1 mole) d'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre, suivant la technique habituelle, donne après distillation 14 g (Rdt = 75%) d'alcool 1 .

$Eb_{0,25}$ = 80° ; n_D^{20} = 1,4837 ; d_4^{20} = 0,9265 ; $(\alpha)_D$ = -61°,1

RM calc. = 51,86 ; RM tr. = 51,97

Analyse : $C_{11}H_{20}O$, Calc.% : C 78,51 H 11,98 O 9,51

Tr. : 78,49 11,87 9,73

Dinitro-3,5 benzoate : F = 80° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{22}N_2O_6$,

Calc.% :	C 59,66	H 6,12	N 7,73	O 26,49
Tr. :	59,46	6,36	7,90	26,42

N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl formamide 5

A 10 g de N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl amine, on ajoute lentement 10 g d'acide formique. Après élimination de l'acide en excès, le résidu est porté à 180° pendant 1 heure en présence de chlorure de zinc. Par distillation, on obtient 9 g (Rdt = 75%) de N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl formamide 5 .

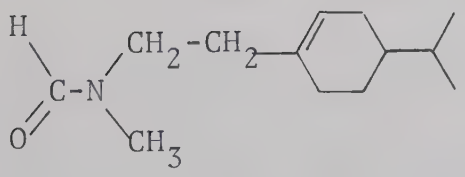
$Eb_{0,05}$ = 104° ; n_D^{20} = 1,4910 ; d_4^{20} = 0,9605 ; $(\alpha)_D$ = -61°,9

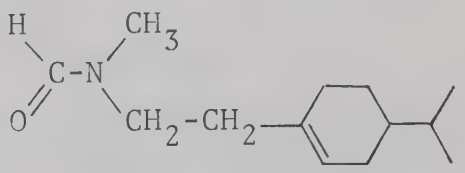
RM calc. = 63,51 ; RM tr. = 63,11

Analyse : $C_{13}H_{23}NO$, Calc.% : C 74,59 H 11,03 N 6,69 O 7,65
Tr. : 74,60 11,18 6,68 7,96

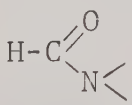
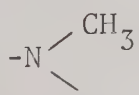
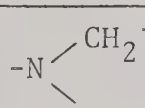
Spectre de résonance magnétique nucléaire :

L'existence de deux conformères pour l'amide 5 explique le dédoublement des signaux correspondant au proton formique, au CH_2 et au CH_3 en α de l'azote.





Les signaux des spectres de résonance magnétique nucléaire de l'amide 5, effectués dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, sont consignés dans le tableau suivant :

	Benzène	CCl_4
H oléfinique	1 multiplet à 5,30 ppm	1 multiplet à 5,36 ppm
isopropyle	1 doublet à 0,85 ppm	1 doublet à 0,88 ppm
	2 singulets à 7,80 ppm 7,88 ppm	1 singulet à 7,83 ppm
	2 singulets à 2,33 ppm 2,61 ppm	2 singulets à 2,75 ppm 2,88 ppm
	2 triplets à 2,84 ppm 3,25 ppm	2 triplets à 3,26 ppm 3,31 ppm

3) ADDITION DU FORMIATE DE METHYLE

Formiate de méthyle ..... 600 g (10 moles)
β-pinène ..... 45 g (0,33 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 10,5 g (0,07 mole)

Après distillation, on obtient 6,5 g (Rdt = 10%) d'un mélange d'esters 10 et 11 ($Eb_{0,05}$ = 64°).

La saponification du distillat précédent conduit à 4,5 g (Rdt = 75%) d'acide 6 (F = 41°) qui donne un sel de S-benzylisothiouronium dont le point de fusion est identique à celui de l'acide obtenu à partir de l'addition du diméthylformamide. De plus, les esters méthyliques de ces deux acides se sont révélés identiques en chromatographie gazeuse.

Formiate de (p-menthène-1) yl-7 méthyle 11

Dans un ballon maintenu à 180°, on agite pendant 15 heures un mélange de (p-menthène-1) yl-7 méthanol (5 g) et de formamide (15 g). On dilue dans l'eau et extrait à l'éther. Après distillation, on obtient 3,5 g (Rdt = 60%) d'ester 11 qui est purifié par chromatographie sur silice.

$Eb_{0,05}$ = 65° ; n_D^{20} = 1,4717 ; d_4^{20} = 0,9676 ; $(\alpha)_D$ = -57°,5

RM calc. = 56,61 ; RM tr. = 56,77

Analyse : $C_{12}H_{20}O_2$, Calc.% : C 73,43 H 10,27 O 16,30
Tr. : 73,41 10,24 16,01

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 signal à 7,91 ppm (proton formique)
- 1 multiplet à 5,43 ppm (H oléfinique)
- 1 triplet centré à 4,16 ppm ($-CH_2-O-$)
- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)

4) ISOPROPYL-4 CYCLOHEXYLIDENEACETATE DE METHYLE

Hydroxy-1 isopropyl-4 cyclohexylacétate de méthyle 12

La condensation de REFORMATSKY, effectuée suivant ([26]) sur 21 g (0,15 mole) d'isopropyl-4 cyclohexanone, conduit à 22,5 g (Rdt = 70%) d'hydroxyester 12 .

$Eb_{0,25}$ = 95° ; n_D^{20} = 1,4651 ; d_4^{20} = 1,0150

RM calc. = 58,59 ; RM tr. = 58,38

Analyse : $C_{12}H_{22}O_3$, Calc.% : C 67,25 H 10,35 O 22,40
Tr. : 67,49 10,20 22,10

L'hydroxyester pouvant exister sous deux configurations (cis et trans), on peut penser que les deux pics observés en chromatographie gazeuse sont dus à ces deux isomères.

Déshydratation de l'hydroxyester 12

Par $POCl_3$: A 4 g d'hydroxyester 12, dissous dans 20 cm^3 de pyridine anhydre, on ajoute lentement 4 g de $POCl_3$. Après extraction et distillation, on obtient avec un rendement de 90% un produit contenant plus de 30% d'ester 14.

Par $SOCl_2$: On refroidit dans un bain-marie une solution de 4 g d'hydroxyester 12 dans 5 g de pyridine anhydre et on ajoute goutte à goutte 3 g de $SOCl_2$. On chauffe 2 heures à 90°. Après extraction et lavages, on isole par distillation 2,5 g (Rdt = 70%) d'un mélange d'esters insaturés contenant environ 25% de 14.

Par l'iode : 4 g d'hydroxyester 12 sont chauffés pendant 1 heure à 160° en présence de quelques cristaux d'iode. Après extraction, lavages au thiosulfate de sodium puis à l'eau, on obtient avec un rendement de 80% un mélange d'esters contenant environ 10% de 14 .

Isopropyl-4 cyclohexylidèneacétate de méthyle 14

Une solution de 12 g d'ylure ([27]) 15, (F = 153°), 26 g d'isopropyl-4 cyclohexanone, 1 g d'acide benzoïque dans

50 cm^3 de benzène anhydre est portée à reflux pendant 4 heures. Après élimination du benzène, on ajoute 100 cm^3 d'éther de pétrole pour insolubiliser l'oxyde de triphénylphosphine. On filtre, puis on élimine l'acide benzoïque par lavages avec une solution de bicarbonate de sodium. Par distillation, on récupère l'isopropyl-4 cyclohexanone en excès et 4 g (Rdt = 57%) d'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétate de méthyle 14 .

$Eb_{0,3} = 89°$; $n_D^{20} = 1,4830$; $d_4^{20} = 0,9700$

RM calc. = 56,60 ; RM tr. = 57,79 ; exaltation =1,19

Analyse : $C_{12}H_{20}O_2$, Calc.% : C 73,43 H 10,27 O 16,30
Tr. : 73,41 10,22 16,35

Spectre infrarouge : (CCl_4)

$\nu_{C=O}$ conjugué : 1722 cm^{-1} ; $\nu_{C=C} = 1653$ cm^{-1}

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (benzène)

- 1 signal à 5,65 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,81 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 3,48 ppm (méthyle)

DEUXIEME PARTIE

ADDITION RADICALAIRE DES ALCOOLS PRIMAIRES AU β-PINENE

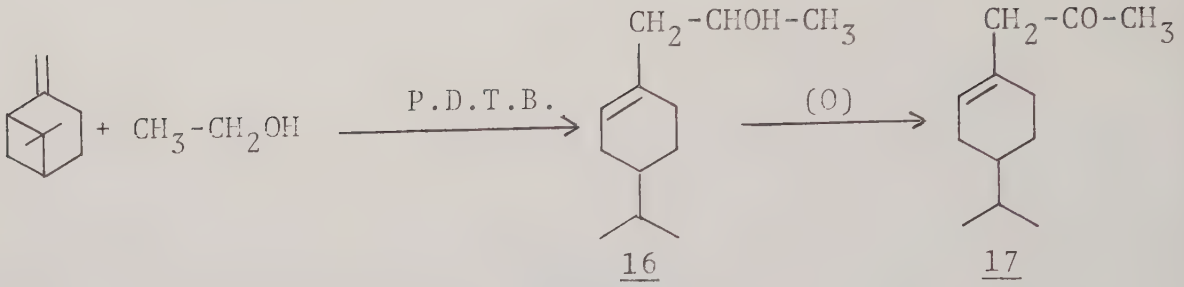
CHAPITRE I

ADDITION RADICALAIRE DE L'ETHANOL ET DE L'ETHANAL AU β-PINENE

I - ADDITION DE L'ETHANOL AU β-PINENE

L'éthanol a déjà été additionné sur diverses oléfines ([18])([28])([29]). Sa faible constante de transfert (environ 0,2) conduit à utiliser un rapport molaire éthanol/oléfine très élevé. On constate que la nature de l'éthanol (alcool à 95° ou alcool absolu) n'influe pas sur le rendement de la réaction.

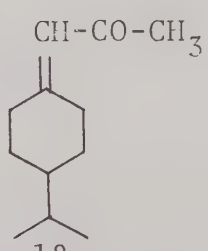
Nous avons réalisé l'addition de l'éthanol sur le β-pinène, en présence de peroxyde de di-t-butyle, dans les proportions molaires relatives 20/1/0,3. On obtient le (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol 16 (Rdt = 15%).



16 17

L'anhydride chromique en solution pyridinée oxyde cet alcool secondaire en méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17, que l'on purifie par sa semicarbazone.

La cétone ainsi obtenue contient une faible quantité d'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétone 18.



18

En effet, son spectre de résonance magnétique nucléaire présente un dédoublement des signaux du proton oléfinique et du groupe méthyle (2,03 ppm pour la cétone 17 et 1,90 ppm pour la cétone 18). Par intégration de ces deux singulets, on évalue à moins de 5% le pourcentage de cétone 18 dans le produit d'oxydation du (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol.

Dans le spectre infrarouge, on note une bande $\nu_{C=O}$ = 1725 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ conjugué = 1675 cm^{-1} (faible).

Si l'oxydation du (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol est effectuée en milieu acide (réactif de JONES), le produit obtenu contient environ 30% d'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétone. On sait, en effet, qu'en milieu acide la cyclohexenylacétone s'isomérise partiellement en cyclohexylidèneacétone ([3°]).

La structure p-menthénique des composés 16 et 17 est vérifiée par leurs spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

Dans ces derniers, on observe :

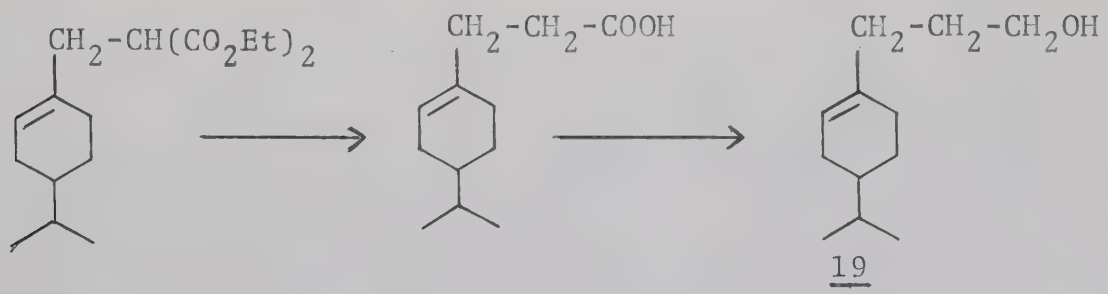
- 1 multiplet vers 5,5 ppm (proton oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)

Dans le spectre de la cétone 17, on note en plus la présence d'un singulet (2,92 ppm) attribuable au méthylène situé entre la double liaison et le carbonyle.

Les spectres infrarouges de ces deux composés comportent une bande vers 800 cm^{-1}, due à la déformation γ_{C-H} éthylénique.

Nous avons envisagé la possibilité d'une attaque radicalaire de l'éthanol sur les hydrogènes du groupe méthyle qui conduirait alors au (p-menthène-1 yl-7)-2 éthanol 19. Par comparaison en chromatographie gazeuse avec un échantillon de référence, nous avons constaté qu'il ne se formait pas d'alcool 19 en quantité décelable.

L'alcool primaire de référence a été préparé à partir du produit d'addition du malonate de diéthyle sur le β-pinène ([12]).

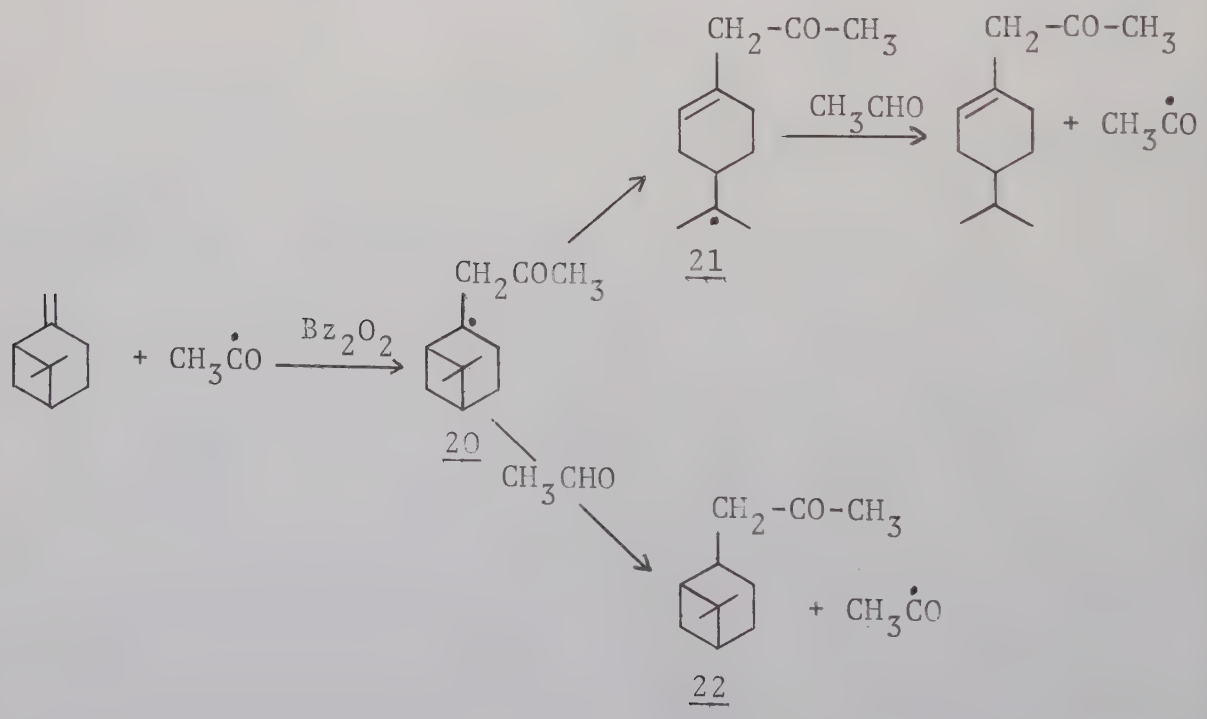


19

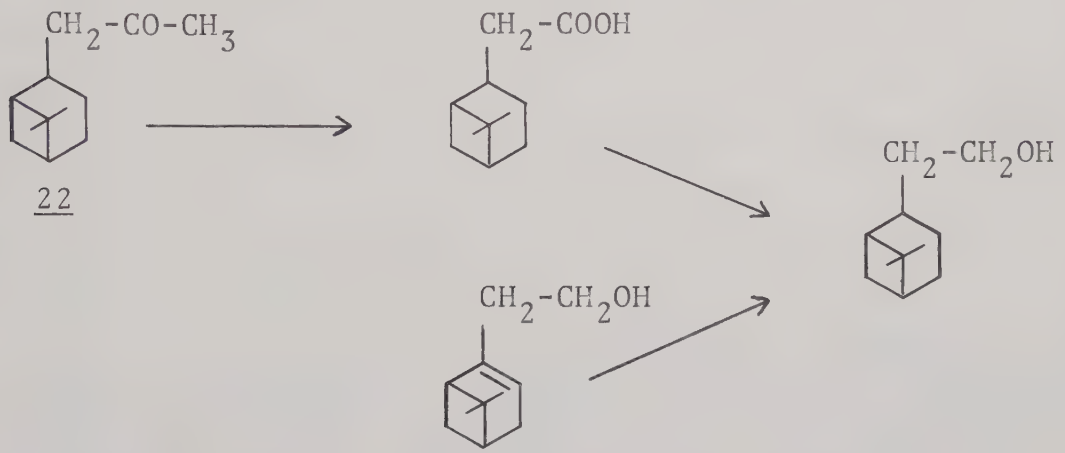
2 - ADDITION DE L'ETHANAL AU β-PINENE

Nous avons vu que le (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol 16, provenant de l'addition de l'éthanol sur le β-pinène, donnait par oxydation la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17. Ce travail était terminé lorsque nous avons eu connaissance d'une publication de WATANABE ([14]), qui décrivait l'addition de l'éthanal sur le β-pinène en présence de peroxyde de benzoyle. L'auteur obtenait une cétone qu'il considérait comme l'acétyl-10 pinane 22 et un ester qu'il identifiait au benzoate de myrtanyle.

Ce résultat était surprenant car, jusque là, seule l'addition de l'acide éthane thioïque avait conduit à un composé de structure pinanique. Cependant, on pouvait penser que l'extraction très facile de l'hydrogène aldéhydique était trop rapide pour permettre au radical 20 de se transposer en 21.



Les conclusions de WATANABE étaient basées sur la transformation de la cétone d'addition en hydroponol, par l'intermédiaire de l'acide pinane-10 carboxylique. L'auteur identifiait l'alcool ainsi obtenu à un échantillon de référence préparé par hydrogénation du nopol.



22

Les points de fusion des dérivés cristallisés et les constantes physiques de la cétone obtenue par WATANABE étaient tout à fait semblables à ceux de la cétone 17.

	Semicarbazone	Dinitro-2,4 phénylhydrazone
Cétone WATANABE	F = 146°	F = 108°
Cétone 17	F = 145°	F = 109°

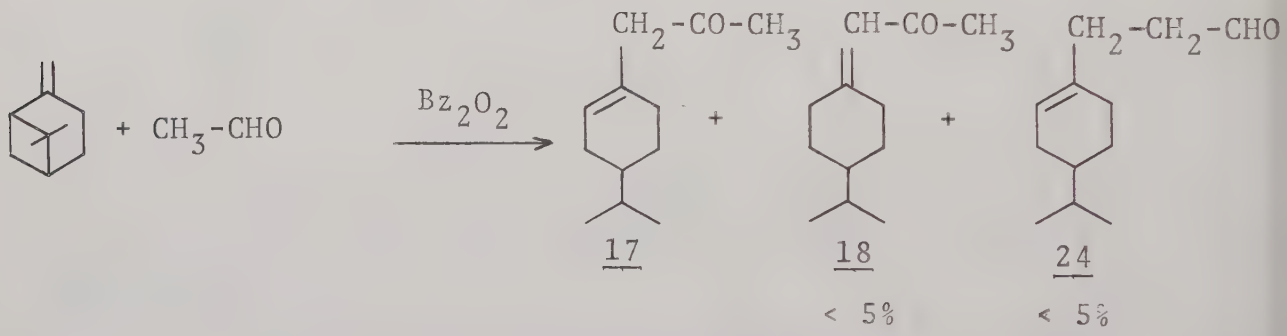
Nous avons donc voulu savoir s'il s'agissait ou non de deux composés différents. C'est pourquoi nous avons effectué l'addition de l'éthanal sur le β-pinène dans les conditions

opératoires indiquées par WATANABE.

La distillation du produit d'addition nous a permis de séparer une fraction carbonylée et une fraction ester.

a) Fraction carbonylée

Cette fraction contient essentiellement la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17. Nous avons également décelé la présence d'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétone 18 et d'un composé aldéhydique 24.

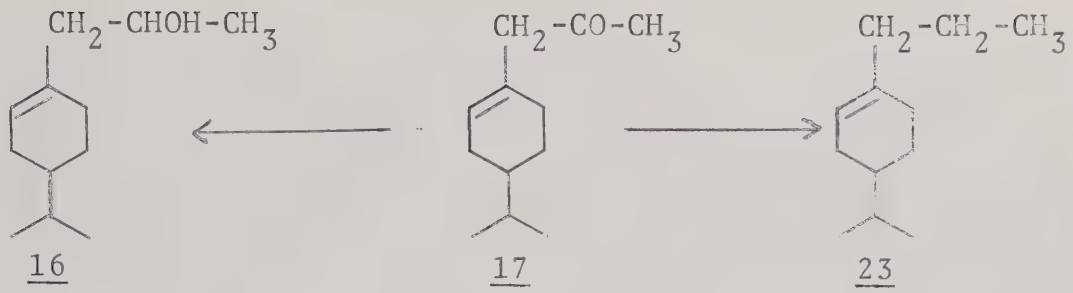


Ce dernier est éliminé de la fraction carbonylée par traitement à l'oxyde d'argent.

α) Fraction cétonique : elle est constituée par la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17 contenant 2 à 3% de son isomère 18. Ce dosage est réalisé en résonance magnétique nucléaire par intégration des singulets des groupes méthyles des cétones 17 et 18.

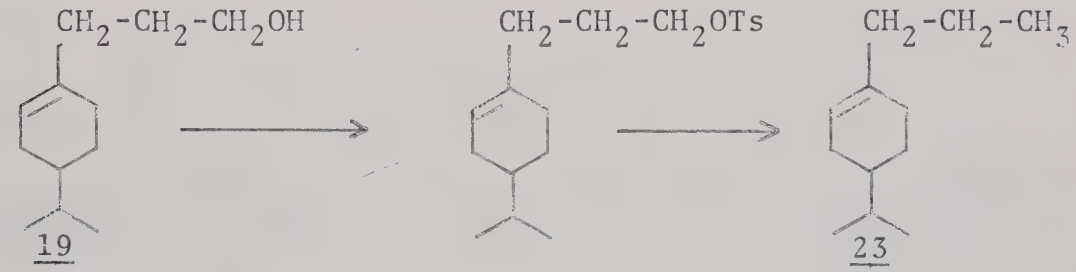
La structure de la cétone d'addition a été confirmée de plusieurs façons :

- Par traitement de la cétone 17 à l'aluminohydrure de lithium, nous obtenons le (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol 16 identique (constantes physiques, dinitro-3,5 benzoate et spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire) à l'alcool résultant de l'addition de l'éthanol sur le β-pinène.



16 17 23

- La réduction de la cétone 17 par WOLF-KISCHNER conduit au p-menthène-1 yl-7 éthane 23, identifié, par chromatographie en phase vapeur, à un échantillon de référence préparé à partir de l'alcool 19.

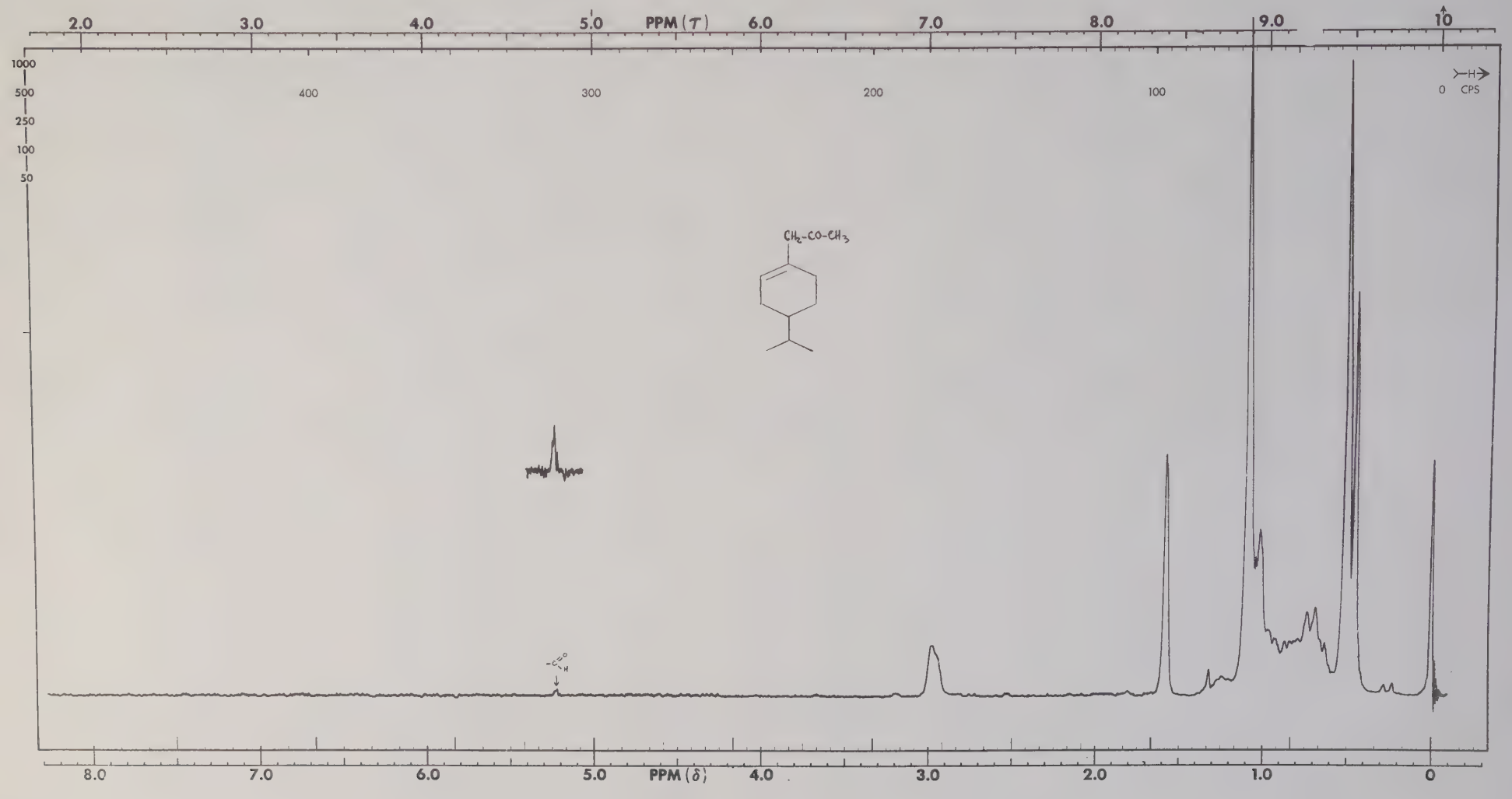


19 23

- Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la cétone d'addition présente notamment :

- 1 multiplet à 5,58 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,97 ppm (méthylène compris entre le carbonyle et la double liaison).

Ce spectre est donc incompatible avec la structure 22 proposée par WATANABE et montre qu'il faut attribuer la formule 17 au produit majoritaire de l'addition de l'éthanal sur le β-pinène.

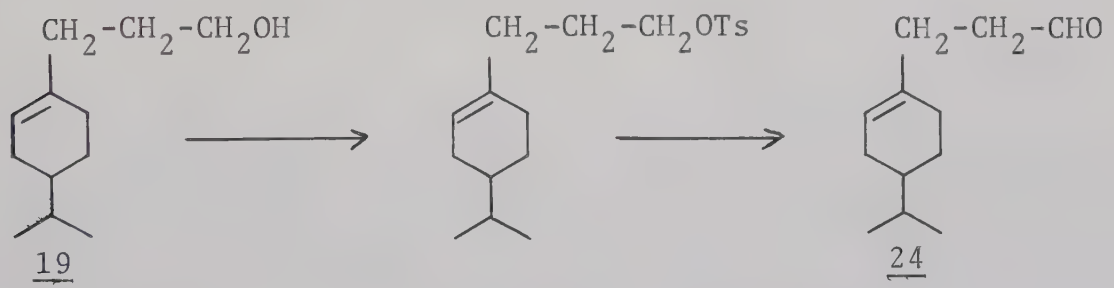

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
CH₂-CO-CH₃
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

Pour vérifier nos résultats, nous avons préparé les acétyl-10 pinanes isomères 22 (voir chapitre III). En chromatographie gazeuse (carbowax), les trois cétones 22 (cis et trans) et 17 donnent trois pics convenablement séparés. Nous avons pu ainsi constater que les acétyl-10 pinanes ne se forment pas au cours de l'addition de l'acétaldéhyde sur le β-pinène.

β) Fraction aldéhydique : nous avons vu que la fraction carbonylée contenait une faible quantité de composé aldéhydique. En effet, son spectre de résonance magnétique nucléaire présente un léger signal vers 9,55 ppm, caractéristique du proton aldéhydique.

De même, dans le chromatogramme de la fraction carbonylée, on note la présence d'un composé minoritaire (3 à 5%), qui a été identifié par son temps de rétention au p-menthène-1 yl-7 éthanal 24.

L'aldéhyde de référence est préparé à partir du (p-menthène-1 yl-7)-2 éthanol 19 , dont le tosylate est oxydé à 140° dans le diméthylsulfoxyde ([31]).



19 24

De plus, le traitement de la fraction carbonylée par l'oxyde d'argent conduit à un acide dont l'ester méthylique est identifié en chromatographie gazeuse au p-menthène-1 yl-7 acétate de méthyle.

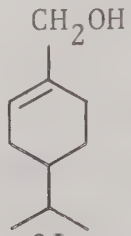
La présence du p-menthène-1 yl-7 éthanal 24 dans

le produit d'addition montre que, si l'attaque de l'hydrogène aldéhydique est prédominante, les atomes d'hydrogène en α du carbonyle peuvent aussi être extraits par le radical initiateur $C_6H_5COO^{\cdot}$.

b) Fraction ester

Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire montrent qu'il s'agit d'un benzoate.

Cet ester, saponifié par la potasse alcoolique, conduit à un alcool que nous identifions au phellandrol 25.



25

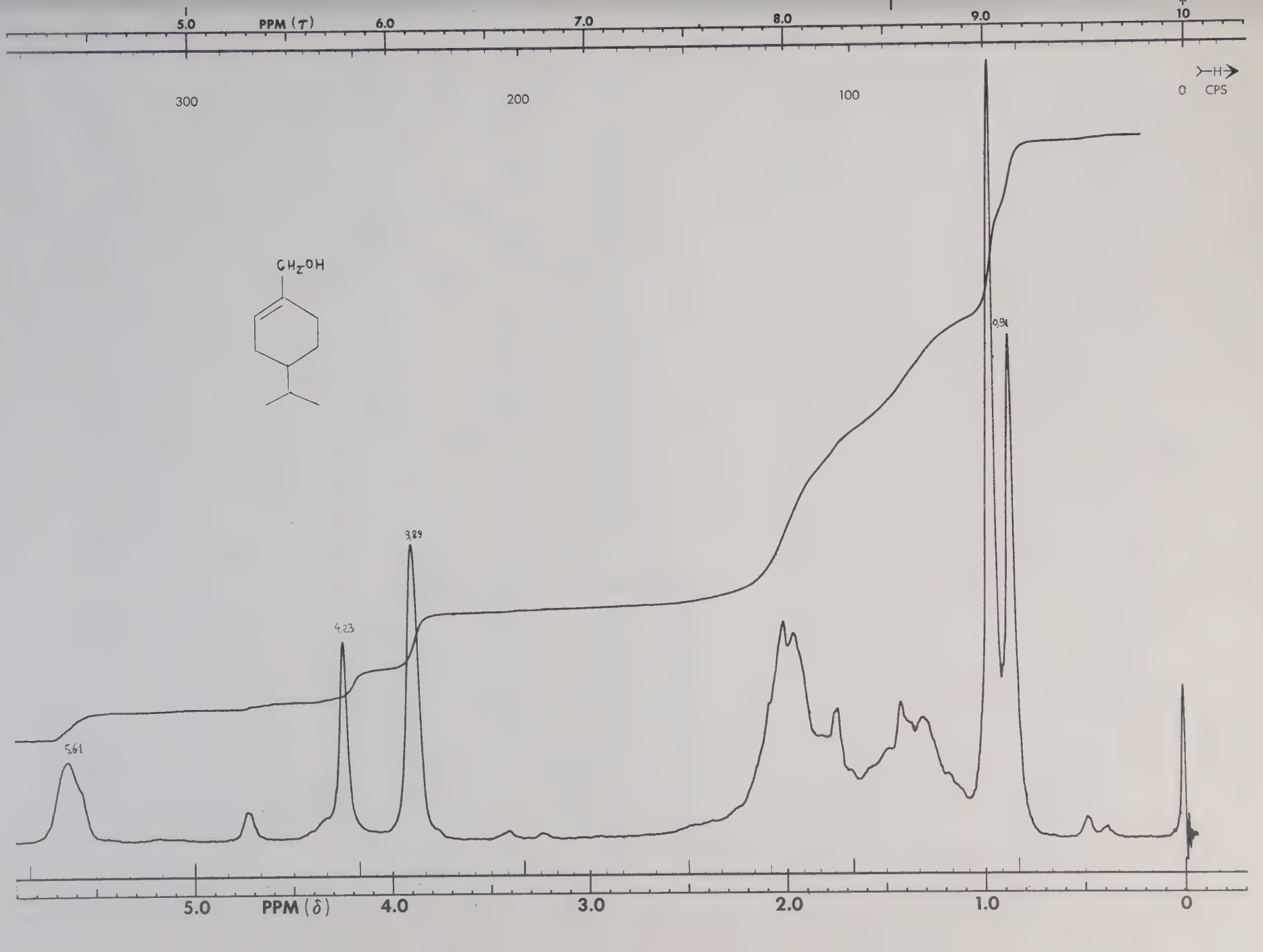
En effet, la spectrométrie de masse permet de déterminer, outre la masse moléculaire (M = 154), la présence d'un groupe isopropyle et d'une fonction alcool primaire.

De plus, la microanalyse de l'alcool donne des valeurs correspondant à la formule brute $C_{10}H_{18}O$.

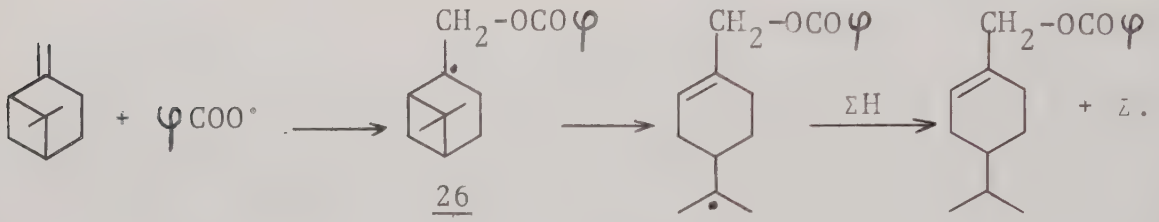
Enfin, le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la formule proposée.

- 1 doublet centré à 0,91 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 multiplet à 5,61 ppm (H oléfinique)
- 1 singulet à 3,89 ppm correspondant à un méthylène ($\underline{CH_2}OH$).

L'ester isolé par WATANABE et nous-mêmes est donc le benzoate de phellandryle et non le benzoate de myrtanyle.


5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
300
200
100
0 CPS
CH2OH
0,91
3,89
4,23
5,61
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

La formation de ce benzoate s'explique facilement par l'addition d'un radical benzoyloxy sur la double liaison du β-pinène. Le radical 26 ainsi formé s'isomérise en radical p-menthénique.



26

RESUME ET CONCLUSION

Reprenant un travail récent, nous avons additionné l'éthanal sur le β-pinène en présence de peroxyde de di-t-butyle.

Il s'est avéré que le produit d'addition 1/1 contenait, à côté de la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17, de faibles quantités (moins de 5%) de son isomère conjugué ainsi que de p-menthène-1 yl-7 éthanal 24. La présence de ce dernier composé montre que les hydrogènes du groupe méthyle dans l'acétaldéhyde présentent une réactivité appréciable. C'est la première fois qu'une telle attaque est mise en évidence.

Par ailleurs, une quantité importante de benzoate de phellandryle a pu être isolée du produit d'addition. Cet ester résulte de la fixation du radical benzoyloxy sur la double liaison du β-pinène, suivie de l'évolution vers la structure p-menthénique. En raison des difficultés que présente la préparation du phellandrol, cette réaction radicalaire se révèle comme un procédé de synthèse très intéressant.

CHAPITRE II

ADDITION D'ALCOOLS PRIMAIRES

L'addition radicalaire du propanol-1, butanol-1, méthyl-2 propanol-1 et méthyl-3 butanol-1 a été réalisée sur le β-pinène en présence de peroxyde de di-t-butyle, dans les proportions molaires respectives 20/1/0,2. Dans chaque cas, nous obtenons, avec de faibles rendements, un mélange de produits d'addition.

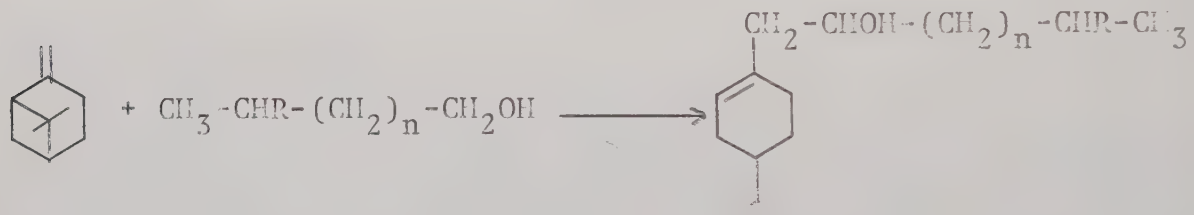
Alcool	Propanol-1	Butanol-1	Méthyl-2 propanol-1	Méthyl-3 butanol-1
Rendement en produit brut d'addition	10%	12%	12%	13%

Nous avons déjà rappelé dans l'introduction que les alcools réagissent par un hydrogène vicinal de l'hydroxyle. Nous envisagerons également une attaque radicalaire

sur les hydrogènes situés en β du groupe hydroxyle.

I - ATTAQUE RADICALAIRE EN α DE L'HYDROXYLE

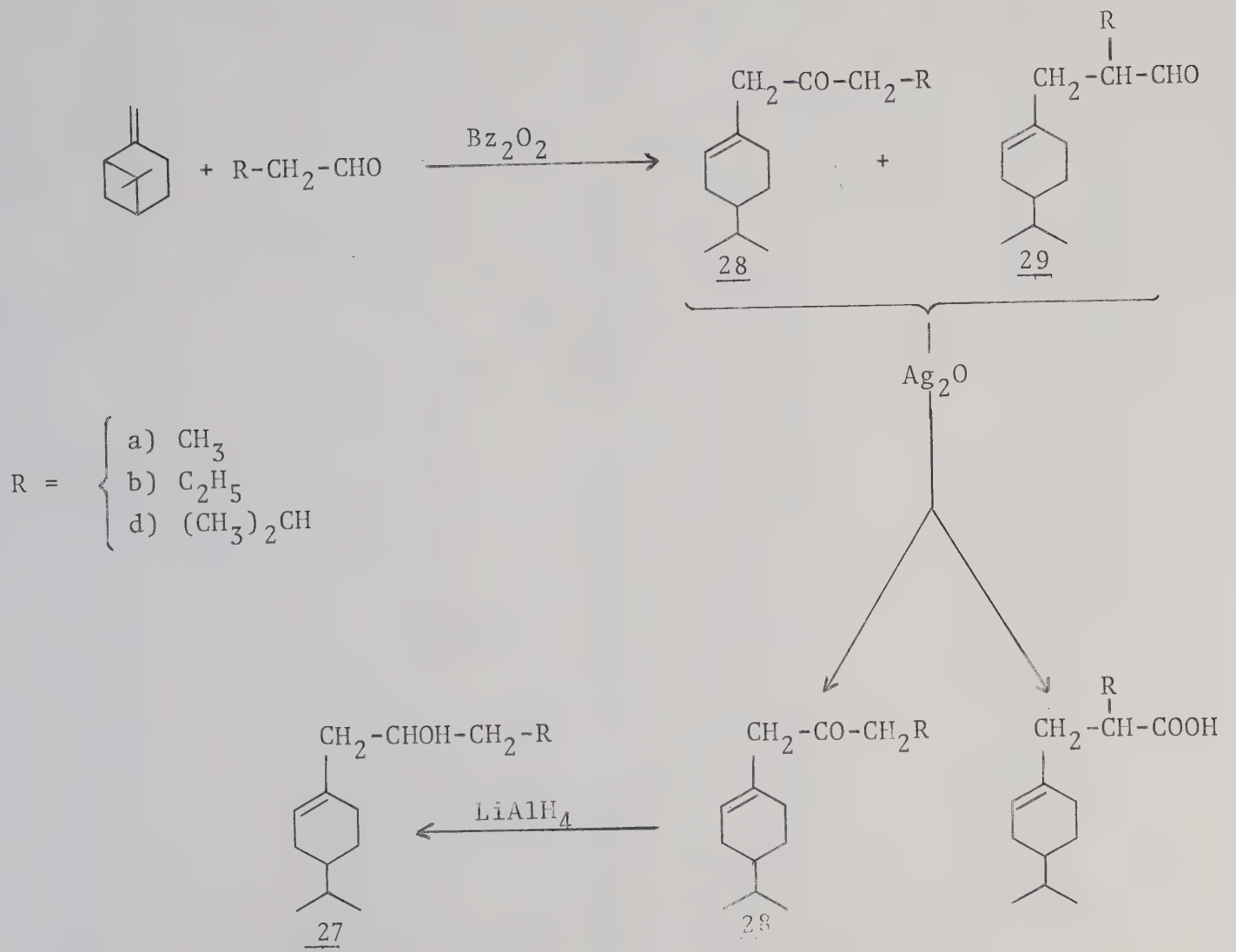
Le chromatogramme de chaque produit brut présente plusieurs pics dont le plus important correspond à l'alcool sesondaire d'addition 27.



27

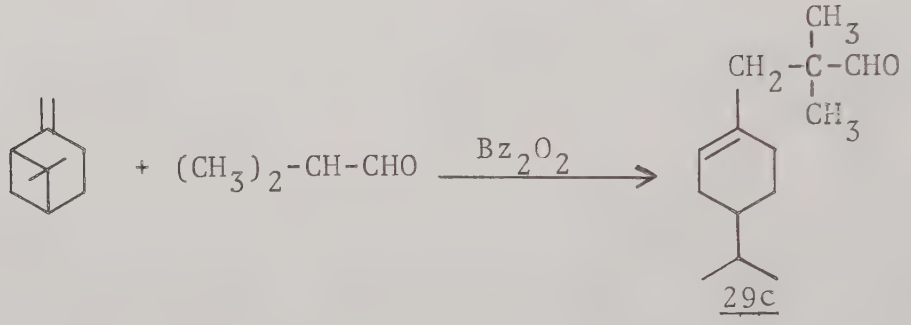
a) R=H, n=0
b) R=H, n=1
c) R=CH_3, n=0
d) R=CH_3, n=1

Pour la condensation du propanol-1, butanol-1 et méthyl-3 butanol-1, cette identification a été réalisée en chromatographie gazeuse, par comparaison avec des alcools de référence. Ces derniers résultent de la réduction des cétones 28, obtenues par addition radicalaire du propanal, butanal ([32]) et méthyl-3 butanal ([33]) sur le β-pinène ; les aldéhydes 29, formés en même temps que les cétones 28, sont éliminés du mélange réactionnel par oxydation avec Ag_2O.


+ R-CH2-CHO
Bz2O2
CH2-CO-CH2-R
CH2-CH-CHO
R
28
29
Ag2O
R = a) CH3
b) C2H5
d) (CH3)2CH
CH2-CHOH-CH2-R
LiAlH4
CH2-CO-CH2R
CH2-CH-COOH
27
28

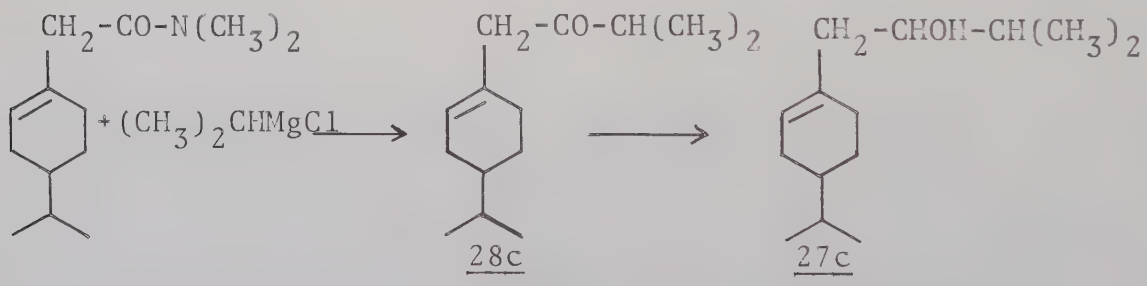
Les alcools 27a, 27b et 27d, provenant directement des additions radicalaires, ont été isolés par chromatographie sur silice. Leur structure p-menthénique a alors été confirmée par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

Dans le cas de l'isobutanol, une telle identification n'est plus possible. En effet, par addition sur le β-pinène, l'isobutyraldéhyde ne conduit pas à la cétone attendue 28c mais à l'aldéhyde d'addition 29c ([33]).



29c

Nous n'avons pu également synthétiser l'isopropyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28c par réaction magnésienne sur la N,N-diméthyl (p-menthène-1) yl-7 carbonamide 4 ([34]).



28c 27c

L'alcool 27c provenant directement de l'addition radicalaire du méthyl-2 propanol-1 n'a pu être isolé par chromatographie sur silice.

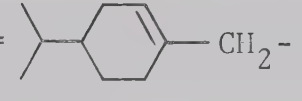
Cependant, nous avons identifié dans le chromatogramme du produit brut le pic correspondant à l'alcool

secondaire 27c. En effet, après oxydation chromique du composé d'addition, le pic majoritaire est remplacé par un autre signal que l'on attribue à la cétone 28c.

2 - ATTAQUE RADICALAIRE EN β DE L'HYDROXYLE

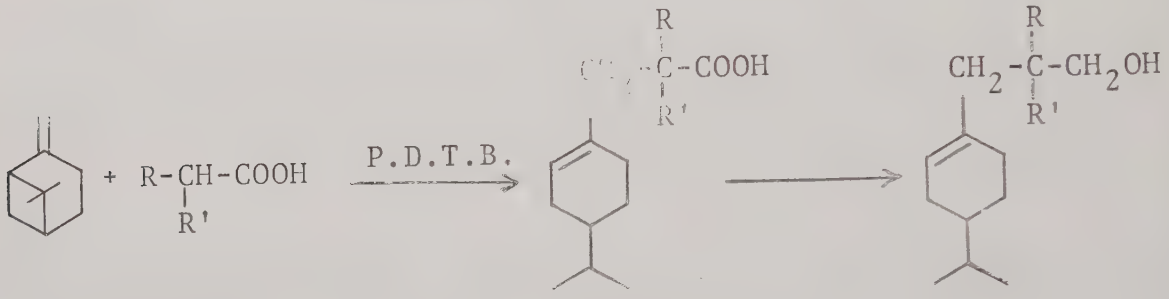
En supposant que l'attaque radicalaire des alcools s'effectue partiellement sur les hydrogènes portés par le carbone en β de l'hydroxyle, nous obtiendrons les alcools primaires présentés dans le tableau suivant :

Alcool	Radical	Alcool d'addition
$CH_3-CH_2-CH_2OH$	$MeCH-CH_2OH$	$\Sigma-CH(Me)-CH_2OH$ 30
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$EtCH-CH_2OH$	$\Sigma-CH(Et)-CH_2OH$ 31
$(CH_3)_2CH-CH_2OH$	$(Me)_2C-CH_2OH$	$\Sigma-C(Me)_2-CH_2OH$ 32
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$	$(i-Pr)CH-CH_2OH$	$\Sigma-CH(i-Pr)-CH_2OH$ 33

Σ =  CH_2-

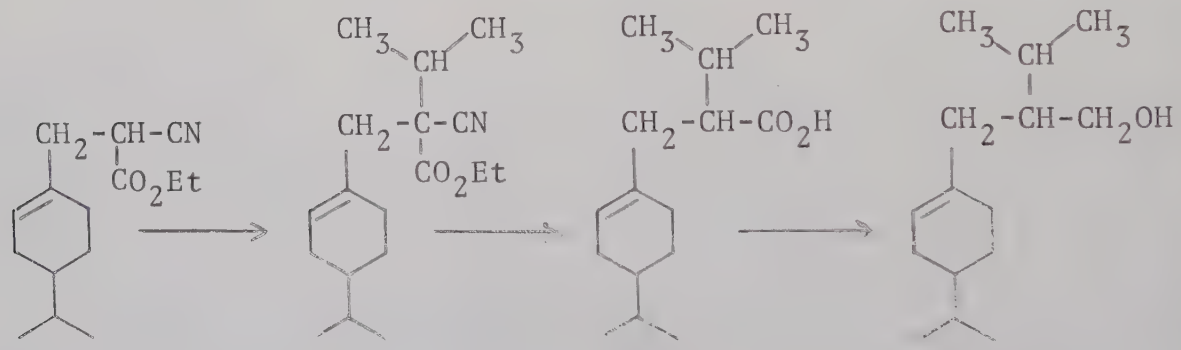
Nous avons synthétisé ces alcools pour savoir s'ils se formaient en quantité décelable au cours des additions radicalaires.

Les alcools 30, 31 et 32 sont préparés par réduction des produits d'addition des acides propionique, butyrique et isobutyrique sur le β-pinène ([11]).



R=CH_3, C_2H_5 R'=H, CH_3

L'alcool 33 est synthétisé par réduction de l'acide 34 ([10]). Ce dernier est obtenu à partir du produit d'addition du cyanacétate d'éthyle sur le β-pinène ([10]).



34 33

Un dosage, en chromatographie gazeuse, de ces alcools primaires dans les produits bruts d'addition a donné les résultats suivants:

Substrat	Colonne	Attaque en β	
		CH_2	CH
$CH_3-CH_2-CH_2OH$	Versamid Carbowax	8%	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	Carbowax	0%	
$(CH_3)_2CH-CH_2OH$	Carbowax		40%
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$	Carbowax	0%	

Selon l'alcool envisagé, l'attaque radicalaire en β de l'hydroxyle concerne un groupe méthylène ou méthyne.

La liaison C-H d'un méthylène est peu réactive. Ainsi, nous n'avons pas décelé la présence d'alcool primaire dans les produits d'addition du butanol-1 et du méthyl-3 butanol-1. Par contre, lors de la condensation du propanol-1, il se forme 8% de (p-menthène-1 yl-7)-2 propanol 30. Cette réactivité remarquable du CH_2 d'un groupe éthyle a déjà été observée dans l'addition de la diéthylcétone ([35]) et de l'acide propionique ([12]).

La grande labilité de l'hydrogène tertiaire de l'isobutanol explique le fort pourcentage (40%) de méthyl-2 (p-menthène-1 yl-7)-2 propanol 32 contenu dans le produit brut d'addition.

Rappelons que, lors de l'addition de l'éthanol sur le β-pinène, nous n'avions pas décelé d'attaque sur les hydrogènes du groupe méthyle.

Ces résultats sont en accord avec la séquence classique de réactivité radicalaire des hydrogènes :

$$\geq C\text{-}H > \geq CH_2 > -CH_3$$

RESUME ET CONCLUSION

Les alcools primaires s'additionnent sur le β-pinène pour donner principalement des alcools secondaires de structure p-menthénique.

Dans certains produits d'addition, nous avons également décelé la présence d'alcools primaires. Ces derniers résultent d'une attaque radicalaire du substrat sur les hydrogènes situés en β de l'hydroxyle. La réactivité de ces hydrogènes croît dans l'ordre :

$$CH_3 - CH_2 - CH$$

Il ne semble pas qu'une telle attaque ait été déjà signalée lors des additions radicalaires d'alcools sur les oléfines.

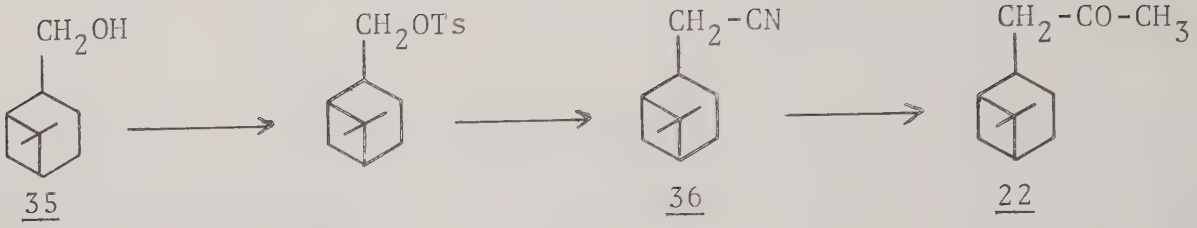
CHAPITRE III

SYNTHESES EN SERIE PINANIQUE

Pour vérifier qu'il ne se forme pas d'acétyl-10 pinanes lors de l'addition de l'éthanal sur le β-pinène, nous avons préparé ces derniers à partir des myrtanols cis et trans. Récemment, la stéréospécificité de l'hydroboration du β-pinène a permis à BROWN de préparer ces deux alcools isomères à l'état pur. Nous avons également utilisé cette synthèse pour la préparation des hydronopols et homopinanes. Enfin, ces composés de structure pinanique ont été étudiés en résonance magnétique nucléaire.

I - ACETYL-10 PINANE CIS ET TRANS

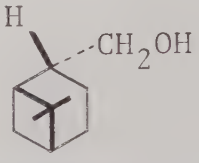
Les acétyl-10 pinanes 22 ont été préparés suivant les réactions :



35 36 22

La chromatographie gazeuse (hyprose) a permis de montrer que chacun des myrtanols 35, préparés par hydroboration du β-pinène ([36]) ([37]), était exempt de son isomère.

cis



trans

En série cis, le groupe gem-diméthyle gêne l'approche du groupe OTs par l'ion cyanure. On constate, en effet, que la formation du nitrile cis est beaucoup plus lente que celle du nitrile trans. Alors que ce dernier est obtenu avec un excellent rendement en deux heures, le tosylate de myrtanol cis, dans les mêmes conditions, est récupéré presque inchangé. Nous avons voulu comparer l'efficacité des cyanures alcalins et des solvants utilisés.

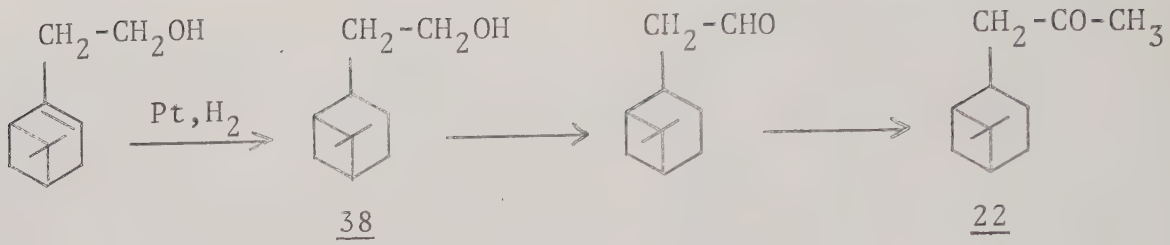
Les résultats de ces divers essais sont consignés dans le tableau suivant :

Solvant	Cyanure	T°	Durée de réaction	Rendement en nitrile cis
D.M.F.	KCN	120°	48 h	33%
D.M.F.	NaCN	120°	48 h	60%
D.M.S.O.	KCN	120°	48 h	70%
D.M.S.O.	NaCN	120°	48 h	80%
N-méthyl pyrrolidone	KCN	100°	48 h	80%
N-méthyl pyrrolidone	NaCN	80°	36 h	90%

Le cyanure de sodium est donc plus actif que le cyanure de potassium et la N-méthyl pyrrolidone permet d'obtenir, dans les conditions expérimentales les plus douces et avec le meilleur rendement, le cyano-10 pinane cis 36.

Les acétyl-10 pinanes 22 sont préparés par condensation magnésienne sur les nitriles 36. La chromatographie gazeuse (carbowax) montre que chaque cétone 22 est exempte de son isomère.

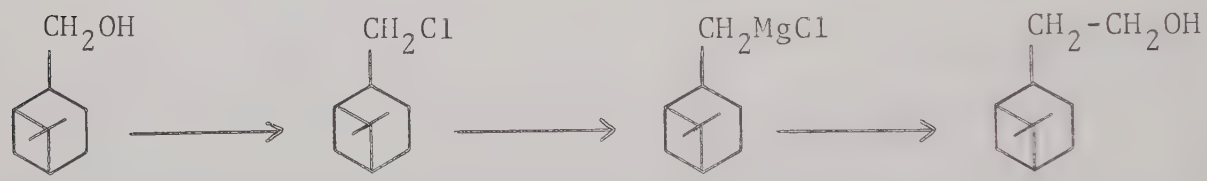
ARNOLD et VEERAVAGU ([38]) ont obtenu par une autre voie un acétyl-10 pinane 22, auquel ils attribuent la structure cis et dont les constantes sont sensiblement celles de la cétone 22 cis préparée précédemment.



38 22

2 - HYDRONOPOLS ET HOMOPINANES CIS ET TRANS

ALLARD et coll. ([39]) ([40]) ont préparé les hydronopols 38 à partir des myrtanols cis et trans par les réactions suivantes :

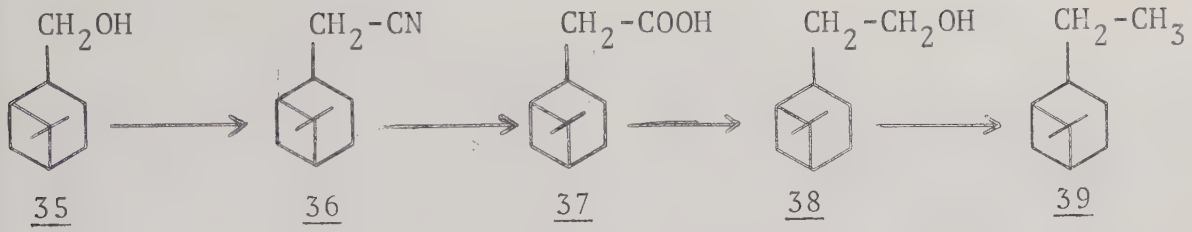


38

L'inconvénient de cette synthèse réside dans le mauvais rendement de la réaction de chloruration (5% et 30% pour les myrtanols cis et trans respectivement). De plus, la décomposition des produits secondaires formés, lors de la distillation, peut être explosive.

Enfin, il n' est pas certain que les myrtanols de départ (le cis principalement) soient stéréochimiquement purs.

L'hydroboration du β-pinène nous ayant fourni des alcools purs, nous avons repris la synthèse des hydronopols par une voie différente.



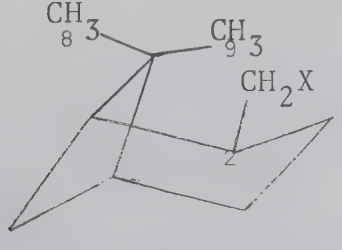
35 36 37 38 39

Les acides pinane-10 carboxyliques 37 cis et trans ont été préparés à partir des nitriles 36 et la pureté de chaque isomère a été vérifiée par chromatographie gazeuse. Il en est de même pour les hydronopols 38 étudiés sur hyprose. Enfin, les tosylates de ces alcools donnent, par traitement à l'aluminohydrure de lithium, les homopinanes 39 cis et trans stéréochimiquement purs (squalène).

3 - ETUDE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Nous avons effectué les spectres de résonance magnétique nucléaire de ces différents composés de structure pinanique.

Les groupes méthyles en position 8 et 9 donnent deux signaux distincts. Tandis que le déplacement chimique d'un de ces groupes reste pratiquement constant (1,20 ppm), l'autre est déplacé vers les champs forts de façon variable. Ce déplacement est plus important lorsque le groupe CH_2-X est en trans par rapport au pont gem-diméthyle ([41]) ([42]).



En effet, le groupe méthyle en position 8 n'est pas affecté par les substituants en position 2. Il n'en est pas de même pour l'autre méthyle dont la constante d'écran dépend de la proximité du groupe CH_2-X.

	C (8) H_3	C (9) H_3
Myrtanol cis	1,19 ppm	0,96 ppm
Myrtanol trans	1,23 ppm	0,86 ppm
Cyano-10 pinane cis	1,23 ppm	1,03 ppm
Cyano-10 pinane trans	1,25 ppm	0,87 ppm
Acétyl-10 pinane cis	1,20 ppm	1,02 ppm
Acétyl-10 pinane trans	1,20 ppm	0,88 ppm
Acide pinane-10 carboxylique cis	1,20 ppm	1,03 ppm
Acide pinane-10 carboxylique trans	1,21 ppm	0,88 ppm
Hydronopol cis	1,20 ppm	1,02 ppm
Hydronopol trans	1,20 ppm	0,84 ppm
Homopinane cis	1,18 ppm	1 ppm
Homopinane trans	1,20 ppm	0,83 ppm

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons synthétisé les myrtanols, hydronopols, homopinanes, cyano-10 pinanes, acides pinane-10 carboxyliques, et acétyl-10 pinanes cis et trans. La pureté de chaque isomère a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Enfin, nous avons comparé, en résonance magnétique nucléaire, les déplacements chimiques des protons du pont gem-diméthyle en fonction de la nature des substituants en position 2 et de leur orientation dans l'espace.

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - ADDITION DE L'ETHANOL SUR LE β-PINENE

Ethanol ..... 460 g (10 moles)
β-pinène ..... 68 g (0,5 mole)
peroxyde de di-t-butyle ..... 22 g (0,15 mole)

On obtient 14,5 g (Rdt = 15%) d'alcool d'addition.

(p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol 16

Après purification par chromatographie sur silice, on obtient le (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol 16.

$Eb_{0,3}$ = 82° ; n_D^{20} = 1,4800 ; d_4^{20} = 0,9185 ; $(\alpha)_J$ = -82°,6

RM calc. = 56,47 ; RM tr. = 56,36

Analyse : $C_{12}H_{22}O$, Calc.% : C 79,06 H 12,17 O 8,77
Tr. : 79,00 12,04 8,90

Spectre de résonance magnétique nucléaire (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,42 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 doublet centré à 1,1 ppm (méthyle)
- 1 quadruplet centré à 3,80 ppm (CH-OH)

Dinitro-3,5 benzoate : F = 68° (éthanol)

Analyse : $C_{19}H_{24}N_2O_6$,

Calc.% :	C 60,58	H 6,42	N 7,44	O 25,51
Tr. :	60,58	6,57	7,56	25,70

Méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17

On utilise la méthode de POOS et SARETT ([43])([44]). A 300 g de pyridine anhydre refroidie à 0°, ajouter lentement 30 g (0,3 mole) d'anhydride chromique puis une solution de 18,2 g (0,1 mole) d'alcool 16 dans 180 g de pyridine. Maintenir 24 heures sous agitation. Filtrer et laver le précipité à l'éther. Après extraction, on obtient par distillation 7 g (Rdt = 39%) de cétone 17.

$Eb_{0,2}$ = 72° ; n_D^{20} = 1,4728 ; d_4^{20} = 0,9204 ; $(\alpha)_J$ = -86°,2

RM calc. = 54,96 ; RM tr. = 54,96

Analyse : $C_{12}H_{20}O$,

Calc.% :	C 79,94	H 11,18	O 8,88
Tr. :	79,77	11,12	9,14

Spectre de résonance magnétique nucléaire (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,5 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)

- 1 singulet à 2,03 ppm (méthyle)
- 1 singulet à 2,93 ppm (méthylène compris entre le carbonyle et la double liaison).

Semicarbazone : F = 145°(éthanol)

Analyse : $C_{13}H_{23}N_3O$,

	C	H	N	O
Calc.% :	65,79	9,77	17,70	6,74
Tr. :	65,57	9,86	17,58	6,81

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 109° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{24}N_4O_4$,

	C	H	N	O
Calc. % :	59,98	6,72	15,54	17,76
Tr. :	59,98	6,80	15,59	17,73

2 - ADDITION DE L'ETHANAL SUR LE β-PINENE

Acétaldéhyde ..... 98 g (2,2 moles)
β-pinène ..... 40 g (0,3 mole)
Peroxyde de benzoyle ..... 10,5 g (0,05 mole)

On obtient 26 g (Rdt = 50%) d'une fraction carbonylée et 7 g de benzoate de myrtanyle.

a) Fraction carbonylée :

Après traitement à l'oxyde d'argent, on sépare la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17.

Méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17

$Eb_{0,35}$ = 79° ; n_D^{20} = 1,4737 ; d_4^{20} = 0,9210 ; $(\alpha)_J$=-82°,2
RM calc. = 54,96 ; RM tr. = 54,95

Analyse : $C_{12}H_{20}O$, Calc.% : C 79,94 H 11,18 O 8,88
Tr. : 80,02 11,26 9,02

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,58 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,03 ppm (méthyle)
- 1 singulet à 2,97 ppm (méthylène compris entre le carbonyle et la double liaison).

Dans le cas où le solvant est le benzène, on trouve en plus des signaux précédents :

- 1 multiplet très peu intense à 5,76 ppm (H oléfinique)
- 1 faible signal à 1,90 ppm (méthyle)

Ces deux pics correspondent à l'hydrogène oléfinique et au méthyle de l'isopropyl-4 cyclohexylidèneacétone.

Semicarbazone : F = 145° (éthanol)

Analyse : $C_{13}H_{23}N_3O$,
Calc.% : C 65,79 H 9,77 N 17,70 O 6,74
Tr. : 65,92 9,77 17,89 6,77

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 106° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{24}N_4O_4$,
Calc.% : C 59,98 H 6,72 N 15,54 O 17,76
Tr. : 59,68 6,62 15,71 17,66

Réduction de la cétone 17 en alcool 16

La réduction de 12 g (0,066 mole) de cétone 17 par 1 g (0,026 mole) d'aluminohydrure de lithium dans l'éther

anhydre suivant la technique habituelle donne, après distillation, 11 g (Rdt = 90%) d'alcool 16 .

$Eb_{0,45}$ = 88° ; n_D^{20} = 1,4794 ; d_4^{20} = 0,9195 ; $(\alpha)_D$ = -80°,8

RM calc. = 56,47 ; RM tr. = 56,26

Analyse : $C_{12}H_{20}O$, Calc.% : C 79,06 H 12,17 O 8,77
Tr. : 78,98 11,96 8,97

p-menthène-1 yl-7 éthane 23

Un mélange de 18 g (0,1 mole) de cétone 17, 110 cm^3 de diéthylène glycol, 18 g de potasse, 10 cm^3 d'une solution d'hydrazine à 85%, est porté lentement à 150°. Chauffer progressivement jusqu'à 240°. L'eau formée est éliminée par une trappe de DEAN et STARK. Extraire, laver, sécher et distiller. On obtient 13 g (Rdt = 80%) de p-menthène-1 yl-7 éthane 23 .

$Eb_{0,15}$ = 50° ; n_D^{20} = 1,4635 ; d_4^{20} = 0,8429 ; $(\alpha)_J$ = -6°,6

RM calc. = 54,95 ; RM tr. = 54,39

Analyse : $C_{12}H_{22}$, Calc.% : C 86,66 H 13,34
Tr. : 86,57 13,19

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,63 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet à 0,90 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)

Tosylate du (p-menthène-1 yl-7)-2 éthanol

A 18,2 g (0,1 mole) de (p-menthène-1 yl-7)-2 éthanol en solution dans 40 g de pyridine anhydre refroidie à 0°, ajouter en plusieurs fois 32 g (0,17 mole) de chlorure de paratoluène sulfonyle. Agiter 30 minutes à 0°, puis laisser 4 heures au réfrigérateur. Verser la solution sur de la glace pilée et extraire à l'éther. Laver à l'acide sulfurique "2N", puis avec une solution de bicarbonate de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium, évaporer l'éther sous pression réduite. Il reste 33 g de tosylate de (p-menthène-1 yl-7)-2 éthanol.

p-menthène-1 yl-7 éthanal 24

Une solution de 70 g de bicarbonate de sodium dans 500 g de diméthylsulfoxyde est portée lentement à 150°. Ajouter 33 g de tosylate de (p-menthène-1 yl-7)-2 éthanol. Maintenir le mélange réactionnel à 150° pendant trois minutes, puis refroidir énergiquement. Après extraction à l'éther, on obtient 7 g (Rdt = 40%) de p-menthène-1 yl-7 éthanal 24.

$Eb_{0,1}$ = 73° ; n_D^{20} = 1,4820 ; d_4^{20} = 0,9168 ; $(\alpha)_J$ = -54°,2

RM calc. = 54,96 ; RM tr. = 54,97

Analyse : $C_{12}H_{20}O$, Calc.% : C 79,94 H 11,18 O 8,88
Tr. : 80,10 10,94 8,92

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)
- 1 multiplet à 5,56 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,89 ppm(J= 6 Hz) (isopropyle)
- 1 signal vers 9,5 ppm (proton aldéhydique).

Semicarbazone : F = 140° (éthanol)

Analyse : $C_{13}H_{23}N_3O$,

	C	H	N	O
Calc.% :	65,79	9,77	17,70	6,74
Tr. :	65,85	9,79	17,65	6,70

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 96° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{24}N_4O_4$,

	C	H	N	O
Calc.% :	59,98	6,72	15,54	17,76
Tr. :	59,75	6,70	15,61	17,65

b) Fraction ester

Phellandrol 25

7 g de benzoate obtenus au cours de l'addition de l'acétaldéhyde sur le β-pinène sont saponifiés par chauffage au reflux dans la potasse alcoolique pendant 40 heures. On évapore l'éthanol, dilue le résidu dans l'eau et extrait à l'éther. On distille 2 g de phellandrol (Rdt = 50%).

$Eb_{0,45}$ = 76° ; n_D^{20} = 1,4770 ; d_4^{20} = 0,9300 ; $(\alpha)_D$ = -28°,5

RM calc. = 47,24 ; RM tr. = 46,86

Analyse : $C_{10}H_{18}O$,

	C	H	O
Calc.% :	77,87	11,76	10,37
Tr. :	77,86	11,69	10,40

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

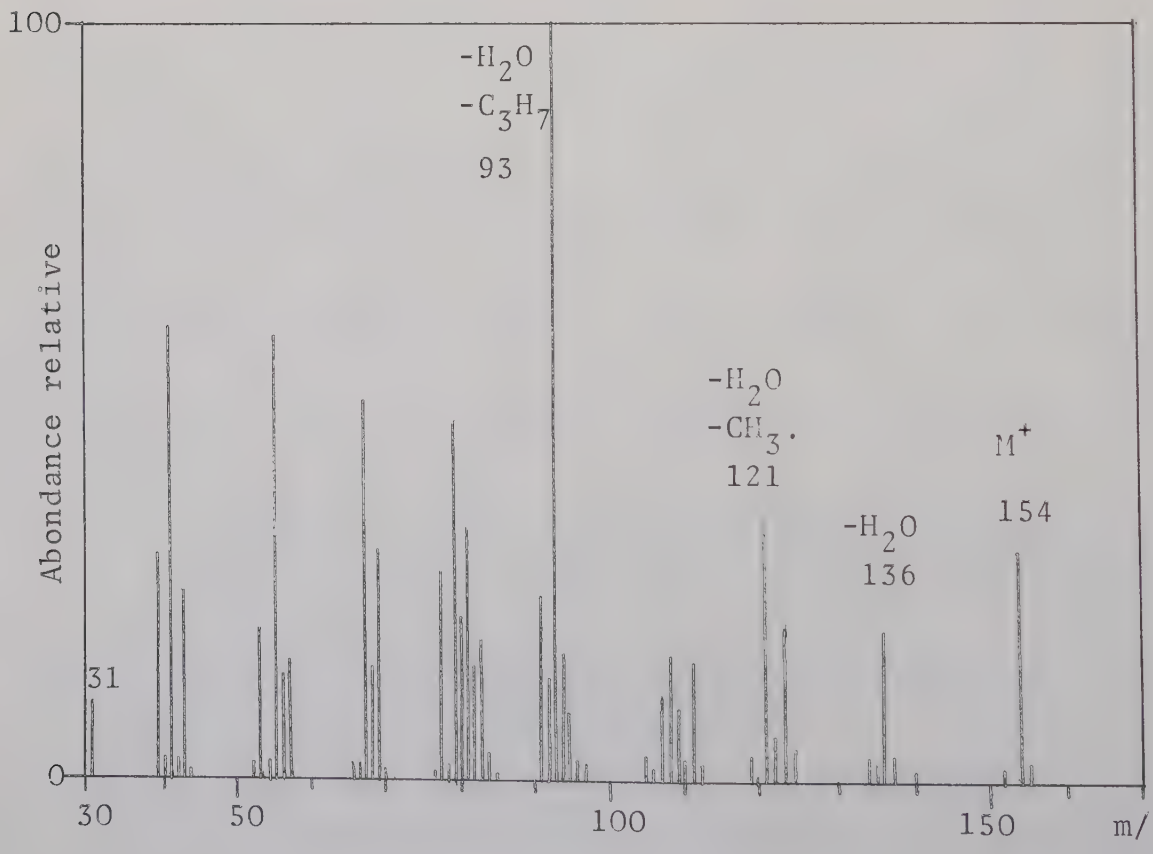
- 1 multiplet à 5,61 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,91 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 3,89 ppm ($\underline{CH_2}$-OH)

Spectre de masse

Pic moléculaire m/e = 154 relativement intense (alcool primaire)

La première étape de la fragmentation est constituée par la perte d'une molécule d'eau (154 $\longrightarrow$ 136) matérialisée par un pic métastable à 120,1 $= \frac{(136)^2}{154}$

A partir du pic de déshydratation, nous observons la perte d'un radical $CH_3^{\cdot}$ ou d'un fragment de masse 43 (isopropyle) : ceci est en accord avec la structure p-menthénique.



Dinitro-3,5 benzoate : F = 71° (éthanol)

Analyse : $C_{17}H_{20}N_2O_6$,

Calc.% :	C 58,61	H 5,79	N 8,04	O 27,56
Tr. :	58,63	6,02	8,15	27,54

3 - ADDITION DES ALCOOLS PRIMAIRES

(p-menthène-1 yl-7)-1 propanol 27a

a) Addition du propanol-1

Propanol-1	600 g (10 moles)
β-pinène	68 g (0,5 mole)
Peroxyde de di-t-butyle	14,6 g (0,1 mole)

On obtient 10 g (Rdt = 10%) de produit brut d'addition.

Par chromatographie sur silice, on isole le (p-menthène-1 yl-7)-1 propanol 27a.

$Eb_{0,25}$ = 100° ; n_D^{20} = 1,4808 ; d_4^{20} = 0,9149 ; $(\alpha)_D$ = -44°,49

RM calc. = 61,09 ; RM tr. = 60,94

Analyse : $C_{13}H_{24}O$, Calc.% : C 79,53 H 12,32 O 8,15
Tr. : 79,47 12,21 8,03

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,45 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,88 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle).

b) Réduction de l'éthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28a

La réduction de 5 g (0,025 mole) d'éthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28a par 0,45 g (0,012 mole) d'alumino-hydrure de lithium dans l'éther anhydre donne, après distil-

lation,4 g (Rdt = 80%) d'alcool 27a.

$Eb_{0,2}$ = 95° ; n_D^{20}= 1,4812 ; d_4^{20}= 0,9132 ; $(\alpha)_D$ = -37°,71

RM calc. = 61,09 ; RM tr. = 61,15

Analyse : $C_{13}H_{24}O$, Calc.% : C 79,63 H 12,32 O 8,15
Tr. : 79,50 12,25 8,20

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,43 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,88 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle).

(p-menthène-1 yl-7)-1 butanol 27b

a) Addition du butanol-1

Butanol-1	592 g (8 moles)
β-pinène	54,4 g (0,4 mole)
Peroxyde de di-t-butyle	12 g (0,08 mole)

On obtient 10 g (Rdt = 12%) de produit brut d'addition.

Le (p-menthène-1 yl-7)-1 butanol 27b isolé par chromatographie sur silice, présente les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,3}$ = 112° ; n_D^{20}= 1,4778 ; d_4^{20}= 0,9063 ; $(\alpha)_D$= -52°,71

RM calc. = 65,71 ; RM tr. = 65,67

Analyse : $C_{14}H_{26}O$, Calc.% : C 79,93 H 12,46 O 7,61
Tr. : 79,72 12,29 7,89

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,41 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)

B) Réduction de la propyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28b

La réduction de 5 g (0,024 mole) de propyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28b par 0,45 g (0,012 mole) d'alumino-hydrure de lithium dans l'éther anhydre donne après distillation 4 g (Rdt = 80%) d'alcool 27b .

$Eb_{0,3}$ = 110° ; n_D^{20} = 1,4775 ; d_4^{20} = 0,9061 ; $(\alpha)_D$ = -30°,31

RM calc. = 65,71 ; RM tr. = 65,65

Analyse : $C_{14}H_{26}O$, Calc.% : C 79,93 H 12,46 O 7,61
Tr. : 79,99 12,28 7,37

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,42 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle).

Méthyl-3 (p-menthène-1 yl-7)-1 butanol 27d

a) Addition du méthyl-3 butanol-1 sur le β-pinène

Méthyl-3 butanol-1 ..... 528g (6 moles)
β-pinène ..... 41g (0,3 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 9g (0,06 mole)

On obtient 9 g (Rdt = 13%) de produit brut d'addition.

Le (p-menthène-1 yl-7)-1 méthyl-3 butanol 27d, isolé par chromatographie sur silice, présente les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,1}$ = 103° ; n_D^{20} = 1,4772 ; d_4^{20} = 0,9019 ; $(\alpha)_D$ = -42°,50

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 70,20

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,18
Tr. : 80,47 12,45 7,30

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,45ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,9 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)

b) Réduction de l'isobutyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28d

La réduction de 5 g (0,0225 mole) d'isobutyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28d par 0,420 g (0,011 mole) d'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre donne après distillation 4 g (Rdt = 80%) d'alcool 27d.

$Eb_{0,1}$ = 105° ; n_D^{20} = 1,4778 ; d_4^{20} = 0,9002 ; $(\alpha)_D$ = -28°,70

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 70,41

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 80,61 12,65 7,25

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,45 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,9 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle).

Addition de l'isobutanol sur le β-pinène

Isobutanol ..... 592 g (8 moles)
β-pinène ..... 54,4 g (0,4 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 12 g (0,08 mole)

On obtient 10 g (Rdt = 12%) en produit brut d'addition.

Le méthyl-2 (p-menthène-1 yl-7)-1 propanol 27c n'a pu être isolé par chromatographie sur silice.

4 - SYNTHESES EN SERIE PINANIQUE

La préparation des composés cis s'effectue suivant la technique utilisée pour leur isomère trans.

Myrtanol trans 35

A une solution de 3,7 g de $NaBH_4$ dans 100 cm^3 de diglyme et 33 g de β-pinène dans 25 cm^3 du même solvant, on ajoute lentement sous azote 19 g d'éthérate de trifluorure de bore fraîchement distillé. Chauffer à 125° pendant 2 à 3 heures. Hydrolyser par 25 cm^3 d'eau puis oxyder par 26 cm^3 de soude et 26 cm^3 d'eau oxygénée à 30%. Après extraction à l'éther, lavages à l'eau et distillation, on obtient 22,5 g (Rdt = 60%) de myrtanol trans 35.

$Eb_{0,45}$ = 80° ; n_D^{20} = 1,4895 ; d_4^{20} = 0,9733 ; $(\alpha)_D$ = -26°,6

RM calc. = 46,00 ; RM tr. = 45,78

Litt. ([39]) Eb_{15} = 118° ; n_D^{25} = 1,4870 ; d_4^{20} = 0,966

Analyse : $C_{10}H_{18}O$, Calc.% : C 77,87 H 11,76 O 10,37
Tr. : 77,63 11,83 10,69

Spectre de résonance magnétique nucléaire

- 1 singulet à 0,86 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,23 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 doublet à 3,33 ppm ($\underline{CH_2}$-OH)

Tosylate du myrtanol trans

38 g (0,25 mole) de myrtanol trans donnent, suivant la technique précédemment décrite, 75 g de tosylate de myrtanol trans directement utilisé pour l'étape suivante.

Cyano-10 pinane trans 36

A une solution de 22 g (0,34 mole) de cyanure de potassium dans 150 g de D.M.S.O., ajouter 75 g (0,25 mole) de tosylate de myrtanyle trans. Porter le mélange à 80° pendant 36 heures. Après extraction à l'éther, lavages à l'eau et distillation, on obtient 35 g (Rdt = 85%) de cyano-10 pinane trans 36.

$Eb_{0,5}$ = 77° ; n_D^{20} = 1,4819 ; d_4^{20} = 0,9542 ; $(\alpha)_J$ = -20°,5

RM calc. = 48,95 ; RM tr. = 48,75

Analyse : $C_{11}H_{17}N$, Calc.% : C 80,92 H 10,50 N 8,58
Tr. : 81,18 10,47 8,52

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 0,87 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,25 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 signal à 2,20 ppm ($\underline{CH_2}$-CN)

Acétyl-10 pinane trans 22

A une solution éthérée de bromure de méthylmagnésium, préparée à partir de 12 g (0,5 at-g) de magnésium, ajouter 16,3 g (0,1 mole) de cyano-10 pinane trans dilué dans 50 cm^3 d'éther anhydre. Après hydrolyse avec une solution de chlorure d'ammonium et extraction, on recueille par distillation 11 g (Rdt = 60%) d'acétyl-10 pinane trans 22 .

$Eb_{0,25}$ = 65° ; n_D^{20} = 1,4752 ; d_4^{20} = 0,9465 ; $(\alpha)_J$ = -19°,5

RM calc. = 53,62 ; RM tr. = 53,56

Analyse : $C_{12}H_{20}O$, Calc.% : C 79,94 H 11,18 O 8,88
Tr. : 79,77 11,22 9,06

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 0,88 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,20 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 singulet à 2,01 ppm (-CO-$\underline{CH_3}$)
- 1 signal à 2,3 ppm ($\underline{CH_2}$-CO)

Semicarbazone : F = 213° (éthanol).

Analyse : $C_{13}H_{23}N_3O$,

	C	H	N	O
Calc.% :	65,79	9,77	17,70	6,74
Tr. :	65,74	9,85	18,01	6,84

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 110° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{24}N_4O_4$,

	C	H	N	O
Calc.% :	59,98	6,72	15,54	17,76
Tr. :	59,88	6,89	15,59	17,59

Acide pinane-10 carboxylique trans 37

Traiter 16,3 g (0,1 mole) de cyano-10 pinane trans 36 par la potasse alcoolique à reflux pendant quatre jours.

Après extraction suivant la technique habituelle, on obtient 18 g (Rdt = 95%) d'acide pinane-10 carboxylique trans 37 .

$Eb_{0,1}$ = 108° ; n_D^{20} = 1,4852 ; d_4^{20} = 1,043 ; $(\alpha)_D$ = -18°,7

RM calc. = 50,53 ; RM tr. = 50,09

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$,

	C	H	O
Calc.% :	72,49	9,95	17,56
Tr. :	72,25	9,95	17,79

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 0,88 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,21 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 signal à 2,25 ppm ($\underline{CH_2}$-COO-)

Sel de S-benzylisothiouronium : F= 176° (éthanol aqueux)

Analyse : $C_{19}H_{28}N_2O_2S$,

Calc.%	:	C	65,48	H	8,10	N	8,04	O 9,18	S 9,20
Tr.	:		65,08		8,30		8,05		9,44

Hydronopol trans 38

La réduction de 18 g (0,1 mole) d'acide pinane-10 carboxylique trans 37 par 3,8 g (0,1 mole) d'aluminohydrure de lithium dans l'éther anhydre suivant la technique habituelle donne après distillation 12 g (Rdt = 72%) d'hydronopol trans 38.

$Eb_{0,1}$ = 75° ; n_D^{20}= 1,4881 ; d_4^{20}= 0,9658 , $(\alpha)_D$ = -11°,4

RM calc. = 50,52 ; RM tr. = 50,21

Litt. ([39]) Eb_{15} = 128° ; n_D^{20}= 1,4852 ; d_4^{25}= 0,960

Analyse : $C_{11}H_{20}O$, Calc.% : C 78,51 H 11,98 O 9,51
Tr. : 78,31 11,82 9,56

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 0,84 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,20 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 triplet centré à 3,50 ppm ($\underline{CH_2}$-OH)

Paranitrobenzoate : F = 43° (méthanol)

Analyse : $C_{18}H_{23}NO_4$,

Calc.% :	C 68,12	H 7,30	N 4,41	
Tr. :	67,80	7,37	4,67	

Dinitro-3,5 benzoate : F = 55°

Analyse : $C_{18}H_{22}N_2O_6$,

Calc.% :	C 59,66	H 6,12	N 26,49	N 7,73
Tr. :	59,60	6,14	26,36	7,87

Tosylate de l'hydronopol trans

7 g (0,042 mole) d'hydronopol trans donnent, suivant la technique précédemment décrite, 13 g de tosylate d'hydronopol trans.

Homopinane trans 39

A une solution agitée de 2 g d'aluminohydrure de lithium dans 150 cm^3 d'éther, ajouter une solution de 13 g de tosylate d'hydronopol trans dans 50 cm^3 d'éther. Porter à reflux 10 heures. Après hydrolyse et extraction, on distille 4 g (Rdt = 60%) d'homopinane trans 39.

Eb_{25} = 73° ; n_D^{20} = 1,4640 ; d_4^{20} = 0,8610 ; $(\alpha)_D$ = -14°,9

RM calc. = 49,00 ; RM tr. = 48,80

Analyse : $C_{11}H_{20}$, Calc.% : C 86,76 H 13,24
Tr. : 87,09 13,24

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 0,83 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,20 ppm ($C_{(8)}H_3$)

Myrtanol cis 35

Comme son isomère, le myrtanol cis est obtenu par hydroboration du β-pinène ([36])([37]). La température doit rester inférieure à 30° (Rdt = 50%).

$Eb_{0,45}$ = 77° ; n_D^{20} = 1,4909 ; d_4^{20} = 0,9768 ; $(\alpha)_D$ = -16°,6

RM calc. = 46,00 ; RM tr. = 45,72

Litt. ([38])([39]) Eb_{15} = 118° ; n_D^{25} = 1,4883 ; d_4^{25} = 0,972

Analyse : $C_{10}H_{18}O$, Calc.% : C 77,87 H 11,76 O 10,37
Tr. : 77,63 11,83 10,69

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 0,96 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,19 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 doublet centré à 3,43 ppm ($\underline{CH_2}$-OH)

Cyano-10 pinane cis 36

Rdt = 70%

$Eb_{0,1}$ = 90° ; n_D^{20} = 1,4822 ; d_4^{20} = 0,9566 ; $(\alpha)_J$ = -13°,0

RM calc. = 48,95 ; RM tr. = 48,75

Analyse : $C_{11}H_{17}N$, Calc.% : C 80,92 H 10,50 N 8,58
Tr. : 81,00 10,35 8,47

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 1,03 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,23 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 signal à 2,35 ppm ($\underline{CH_2}CN$)

Acétyl-10 pinane cis 22

Rdt = 70%

$Eb_{0,3}$ = 65° ; n_D^{20}= 1,4776 ; n_D^{20}= 0,9509 ; $(\alpha)_J$= -16°,7

RM calc. = 53,62 ; RM tr. = 53,54

Litt. ([38]) Eb_{20} = 125° ; n_D^{25}= 1,4765

Analyse : $C_{12}H_{20}O$, Calc.% : C 79,94 H 11,18 O 8,88
Tr. : 80,11 11,02 8,57

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 1,02 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,20 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 singulet à 2,01 ppm ($CO-\underline{CH_3}$)
- 1 signal à 2,46 ppm ($\underline{CH_2}-CO$)

Semicarbazone : F = 220° (éthanol).

Analyse : $C_{13}H_{23}N_3O$,
Calc.% : C 65,79 H 9,77 N 17,70 O 6,74
Tr. : 66,01 9,72 17,66 6,87

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 92° (éthanol)

Analyse : $C_{18}H_{24}N_4O_4$,

	C	H	N	O
Calc.% :	59,98	6,72	15,54	17,76
Tr. :	59,64	6,85	15,72	17,43

Acide pinane-10 carboxylique cis 37

Rdt = 60%

$Eb_{0,1}$ = 110° ; F = 54° (éther de pétrole)

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$, Calc.% : C 72,49 H 9,95 O 17,56
Tr. : 72,29 9,89 17,37

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 1,03 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,20 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 signal à 2,30 ppm ($\underline{CH_2}$-COO-)

Sel de S-benzylisothiouronium : F = 190° (éthanol aqueux)

Analyse : $C_{19}H_{28}N_2O_2S$,

	C	H	N	O	S
Calc.% :	65,48	8,10	8,04	9,18	9,20
Tr. :	65,23	8,14	8,06	9,24	9,25

Hydronopol cis 38

Rdt = 70%

$Eb_{0,25}$ = 81° ; n_D^{20} = 1,4896 ; d_4^{20} = 0,9673 ; $(\alpha)_D$ = -28°,1

RM calc. = 50,52 ; RM tr. = 50,26

Analyse : $C_{11}H_{20}O$, Calc.% : C 78,81 H 11,98 O 9,51
Tr. : 78,79 11,99 9,62

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 singulet à 1,02 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,20 ppm ($C_{(8)}H_3$)
- 1 triplet centré à 3,50 ppm ($\underline{CH_2}$-OH)

Paranitrobenzoate : F = 53° (méthanol)

Analyse : $C_{18}H_{23}NO_4$,

Calc.% : C 68,12 H 7,30 N 4,41 O 20,17
Tr. : 68,38 7,37 4,59 20,27

Homopinane cis 39

Rdt = 50%

Eb_{25} = 75° ; n_D^{20} = 1,4664 ; d_4^{20} = 0,8663 ; $(\alpha)_D$ = -28°,3

RM calc. = 49,00 ; RM tr. = 48,72

Analyse : $C_{11}H_{20}$, Calc.% : C 86,76 H 13,24
Tr. : 86,89 13,17

Spectre de résonance magnétique nucléaire

- 1 singulet à 1 ppm ($C_{(9)}H_3$)
- 1 singulet à 1,18 ppm ($C_{(8)}H_3$).

TROISIEME PARTIE

ADDITION RADICALAIRE DES ALCOOLS SECONDAIRES AU β-PINENE

CHAPITRE I

ETUDE DES REACTIONS ET DU PRODUIT MAJORITAIRE

I - REACTIONS D'ADDITION

Nous avons réalisé l'addition radicalaire sur le β-pinène de trois types d'alcools secondaires :

- Les alcanols-2 (isopropanol, butanol-2, pentanol-2, méthyl-3 butanol-2, octanol-2 et phényl-1 éthanol).

- Le pentanol-3.

- Les cyclanols (cyclopentanol, cyclohexanol et méthylcyclohexanols).

Nous opérons en présence de peroxyde de di-t-butyle, dans les proportions molaires : alcool : 10 ; β-pinène : 1 ; peroxyde : 0,2 .

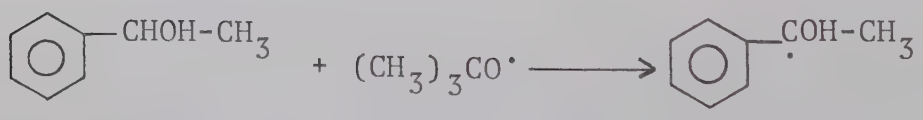
Les rendements obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Alcool	Rdt en produit brut d'addition	Alcool	Rdt en produit brut d'addition
Isopropanol	15%	Butanol-2	9%
Pentanol-2	10%	Méthyl-3 butanol-2	8%
Octanol-2	8%	Phényl-1 éthanol	5%
Pentanol-3	8%	Cyclo-pentanol	16%
Cyclohexanol	17%	Méthyl-2 cyclohexanol	10%
Méthyl-3 cyclohexanol	11%	Méthyl-4 cyclohexanol	13%

a) Alcools linéaires

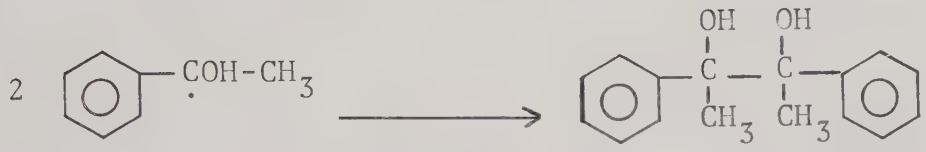
Le meilleur rendement correspond à l'addition de l'isopropanol. Ce résultat est en accord avec les valeurs des constantes de transfert calculées par MAYO ([17])([18]) (C= 0,6 pour le propanol-2).

La faible réactivité du phényl-1 éthanol ([45]) est due à la forte énergie de résonance du radical intermédiaire 40.



40

Ce dernier a tendance à se dimériser plutôt qu'à s'additionner sur le β-pinène.



Pour les autres alcools linéaires, la facilité d'addition est sensiblement la même.

b) Cyclanols

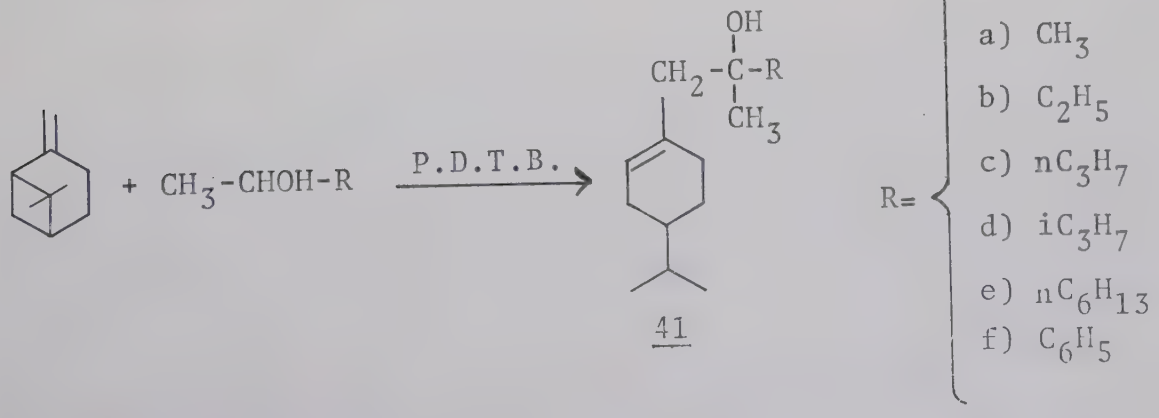
Les rendements du cyclopentanol et du cyclohexanol sont relativement élevés.

Pour les méthylcyclohexanols, les rendements augmentent sensiblement lorsque le substituant s'éloigne du groupe hydroxyle.

2 - ETUDE DU PRODUIT MAJORITAIRE

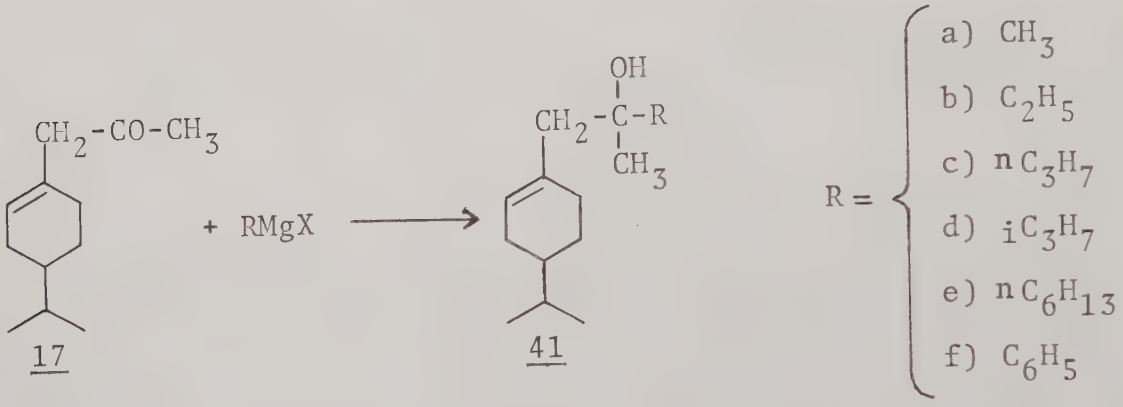
Le chromatogramme de chaque produit brut présente plusieurs pics dont le plus important correspond à l'alcool tertiaire d'addition.

a) Alcanols-2



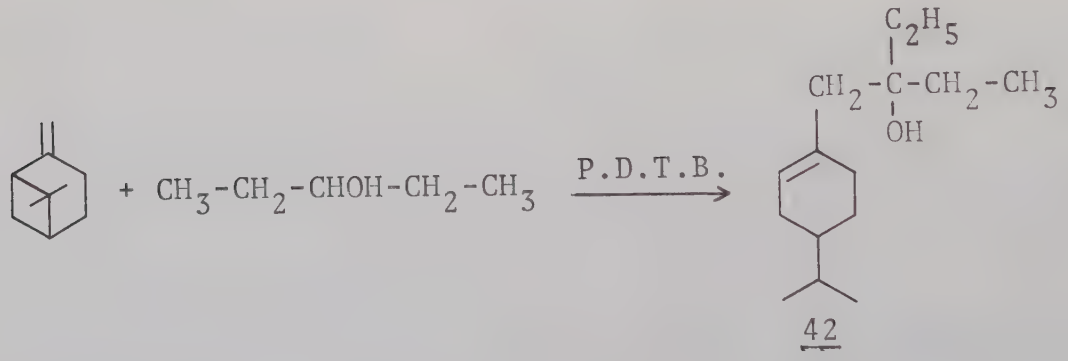
41

Cette identification a été réalisée en chromatographie gazeuse par comparaison avec des échantillons de référence. Ces derniers sont préparés par réaction magnésienne sur la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17, synthétisée précédemment.

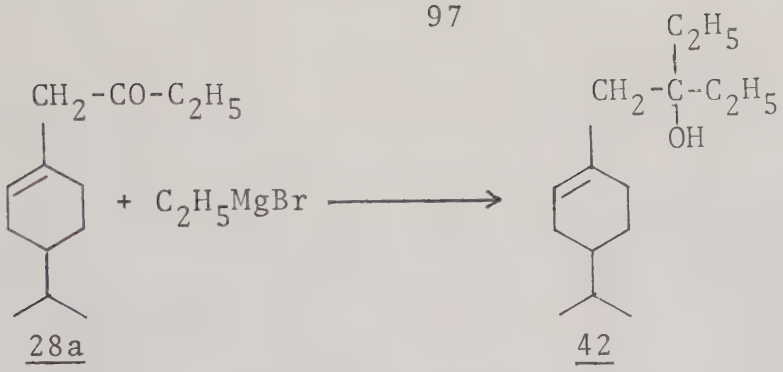


Certains des alcools tertiaires ont été isolés du produit brut d'addition, par chromatographie sur colonne de silice. Leur structure a alors été confirmée par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

b) Pentanol-3



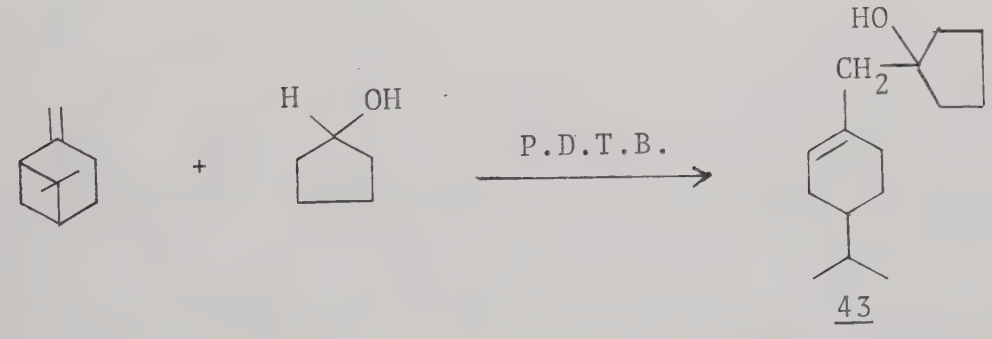
L'alcool tertiaire de référence est synthétisé par condensation du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 28a. Cette dernière provient de l'addition radicalaire du propanal sur le β-pinène ([32]).



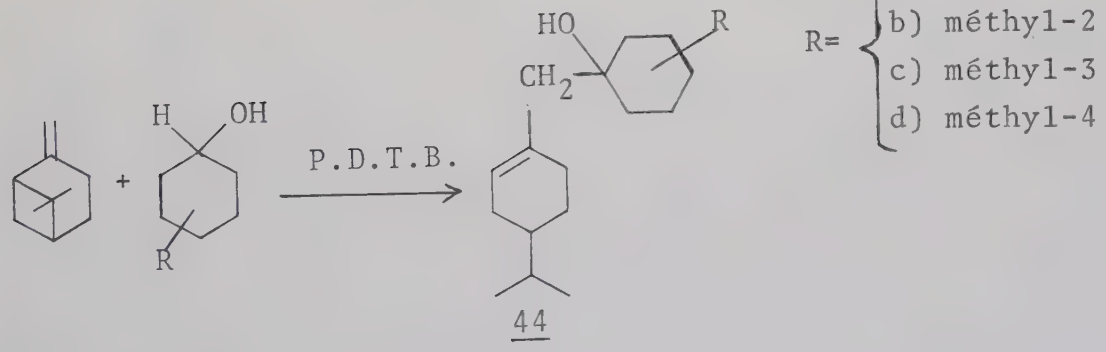
28a 42

Le (p-menthène-1 yl-7)-3 pentanol-3 42 a été isolé du produit brut d'addition par chromatographie sur silice.

c) Cyclanols



43

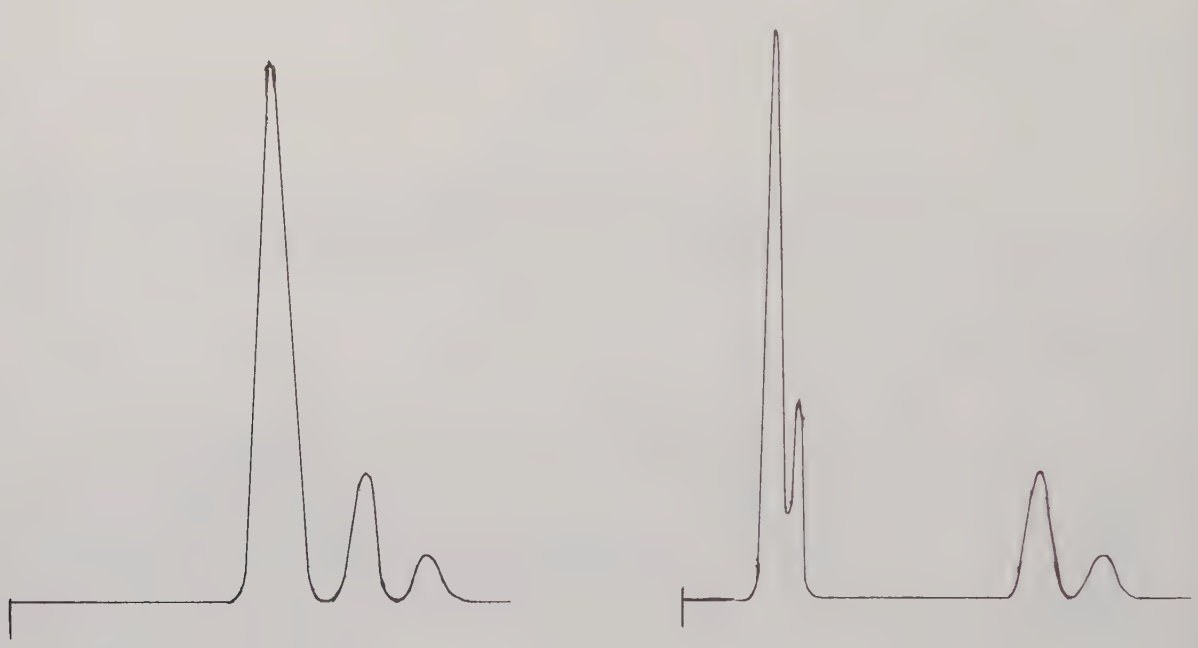


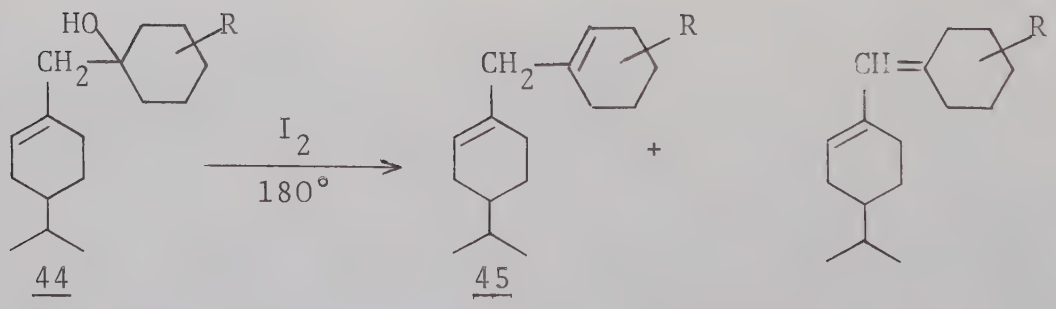
44

Dans ce cas, nous n'avons pu synthétiser les alcools tertiaires de référence. Cependant, nous avons identifié, dans les chromatogrammes des produits bruts, les pics correspondant

à ces alcools.

En effet, après déshydratation des composés d'addition, chaque pic majoritaire est remplacé par deux signaux que l'on attribue à deux carbures insaturés.

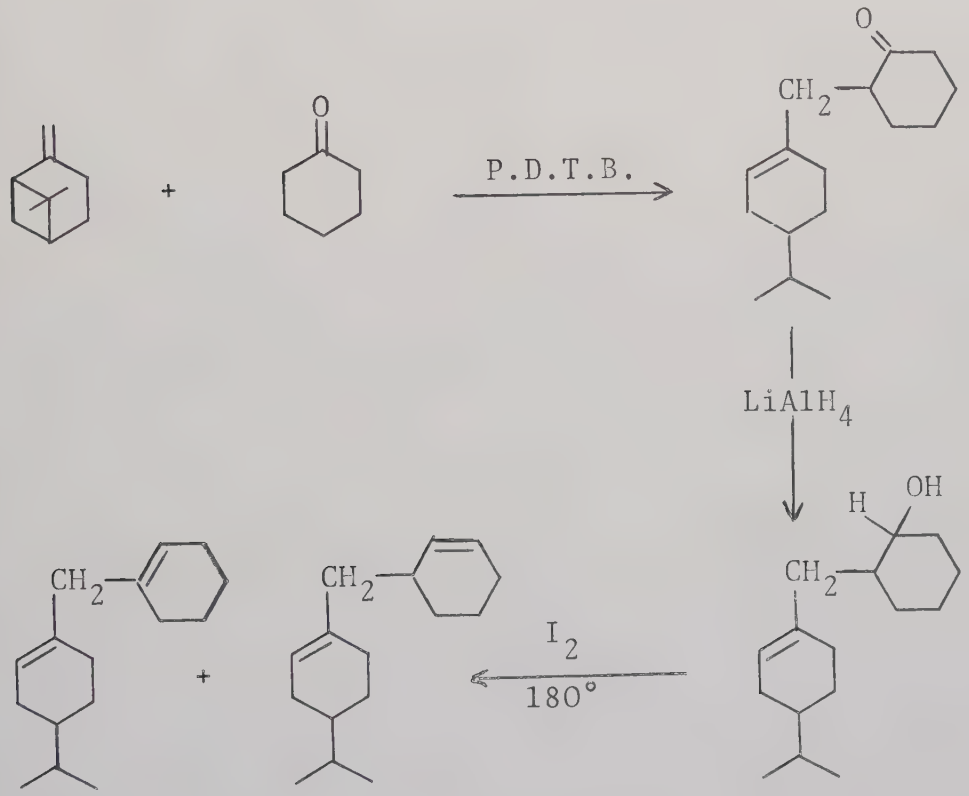




44 45

R = a) H b) méthyl-2 c) méthyl-3 d) méthyl-4

La structure de l'alcool 44a a été confirmée par voie chimique. Le (p-menthène-1 yl-7)-2 cyclohexanol, obtenu par réduction du produit d'addition de la cyclohexanone ([35]), se déshydrate en donnant deux carbures dont l'un est identifié en chromatographie gazeuse au composé 45a.



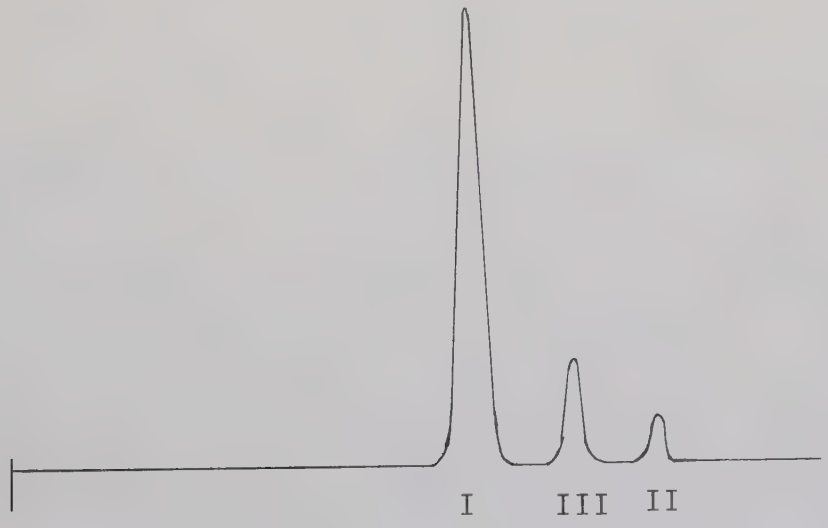
45a

Nous avons opéré de la même manière pour vérifier la structure du (p-menthène-1 yl-7)-1 cyclopentanol 43.

CHAPITRE II

IDENTIFICATION DES PRODUITS SECONDAIRES

Dans le cas des alcools secondaires, les chromatogrammes (carbowax) des produits bruts d'addition présentent l'allure générale suivante :

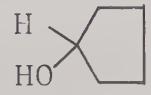
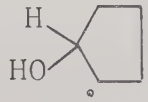
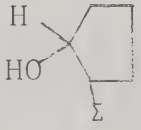
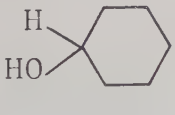
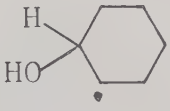
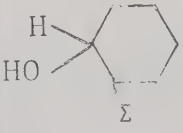
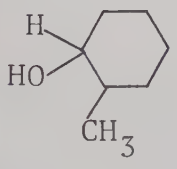
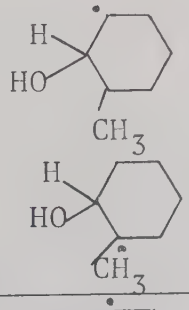
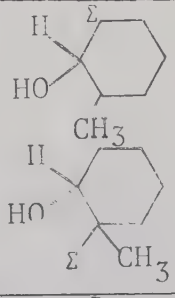
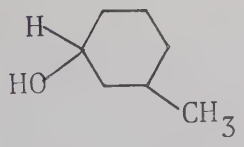
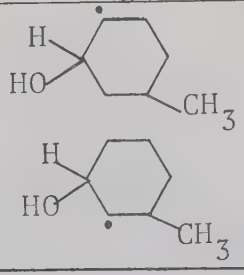
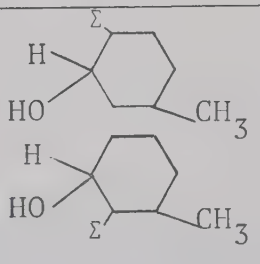
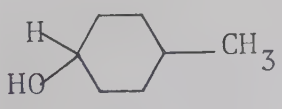
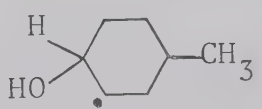
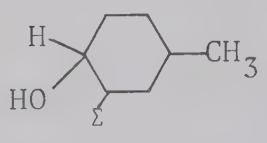


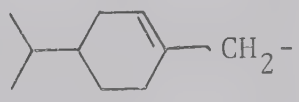
Le pic majoritaire I a été attribué à l'alcool tertiaire d'addition. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'identifier les pics II et III.

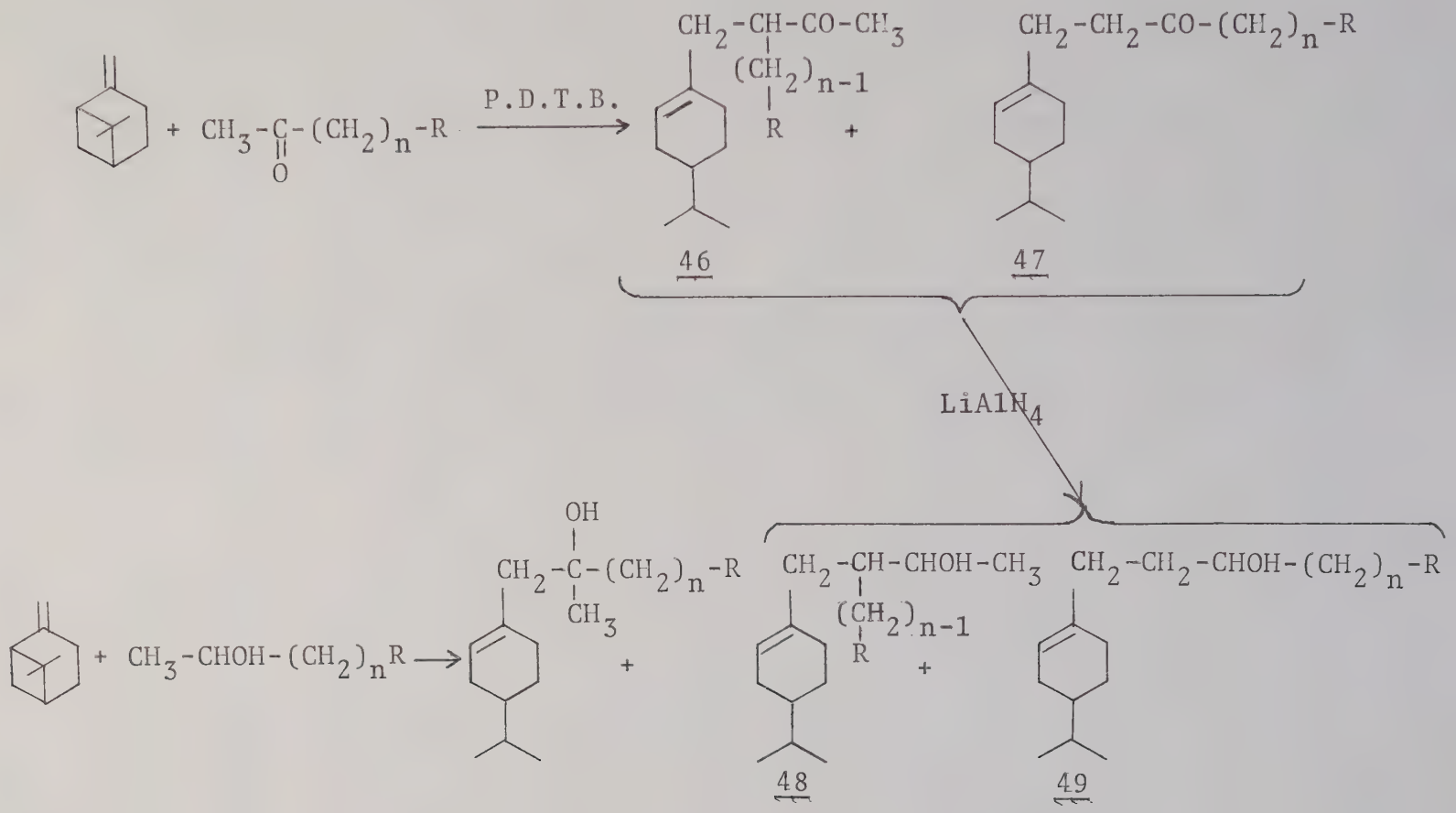
I - ATTAQUE RADICALAIRE EN β DE L'HYDROXYLE

Comme pour l'addition des alcools primaires, nous avons envisagé la possiblité d'une attaque radicalaire sur les hydrogènes situés en β de l'hydroxyle. En supposant qu'une telle réaction ait lieu, nous obtiendrions les alcools secondaires présentés dans le tableau suivant :

Alcool	Radical	Alcool d'addition
$CH_3-CHOH-CH_3$	$\dot{C}H_2-CHOH-CH_3$	$\Sigma-CH_2-CHOH-CH_3$
$CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$	$\dot{C}H_2-CHOH-CH_2-CH_3$ $CH_3-CHOH-\dot{C}H-CH_3$	$\Sigma-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$ $\Sigma-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CHOH-CH_3$
$CH_3-CHOH-CH_2-C_2H_5$	$\dot{C}H_2-CHOH-C_3H_7$ $CH_3-CHOH-\dot{C}H-C_2H_5$	$\Sigma-CH_2-CHOH-C_3H_7$ $\Sigma-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\vert}{CH}}-CHOH-CH_3$
$CH_3-CHOH-CH-(CH_3)_2$	$\dot{C}H_2-CHOH-CH(CH_3)_2$ $CH_3-CHOH-\dot{C}(CH_3)_2$	$\Sigma-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2$ $\Sigma-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}-CHOH-CH_3$
$CH_3-CHOH-C_6H_5$	$\dot{C}H_2-CHOH-C_6H_5$	$\Sigma-CH_2-CHOH-C_6H_5$
$CH_3-CHOH-CH_2-C_5H_{11}$	$\dot{C}H_2-CHOH-C_6H_{13}$ $CH_3-CHOH-\dot{C}H-C_5H_{11}$	$\Sigma-CH_2-CHOH-C_6H_{13}$ $\Sigma-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\underset{\vert}{CH}}-CHOH-CH_3$

Alcool	Radical	Alcool d'addition
$CH_3-CH_2-CHOH-C_2H_5$	$CH_3-\dot{C}H-CHOH-C_2H_5$	$\Sigma-CH(CH_3)-CHOH-C_2H_5$
		
		
		
		
		

Σ = 


P.D.T.B.
LiAlH4
46
47
48
49

L'examen de ce tableau montre que certaines additions conduisent à deux alcools secondaires. En fait, nous verrons qu'il n'y a formation que d'un alcool qui correspond au pic II des chromatogrammes des produits bruts.

Ces alcools secondaires sont obtenus par réduction des composés d'addition des cétones sur le β-pinène ([35]).

Dans les produits d'addition , les cétones 46 et 47 ont été identifiées par chromatographie gazeuse avec des échantillons de référence. Il en est de même pour le mélange d'alcools 48 et 49 obtenu après réduction.

Ainsi, pour chaque addition d'alcool secondaire, nous avons pu évaluer le pourcentage d'attaque sur les hydrogènes situés en β de l'hydroxyle.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Alcool	Colonne C.P.P.V.	% d'attaque en β		
		CH_3	CH_2	CH
Isopropanol	D.E.G.S. carbowax	0		
Butanol-2	silicone carbowax	0	0	
Pentanol-2	carbowax	0	10	
Méthyl-3 butanol-2	carbowax	0		20
Phényl-1 éthanol	carbowax	0		

Alcool	Colonne C.P.P.V.	% d'attaque en β		
		CH_3	CH_2	CH
Octanol-2	carbowax	0	0	
Pentanol-3	carbowax		0	
Cyclopentanol	carbowax		0	
Cyclohexanol	carbowax		0	
Méthyl-2 cyclohexanol	carbowax		0	30
Méthyl-3 cyclohexanol	carbowax		0	
Méthyl-4 cyclohexanol	carbowax		0	

Nous remarquons qu'aucune attaque radicalaire n'a lieu sur les hydrogènes du groupe méthyle. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'éthanol.

Lors de l'addition des alcools primaires, nous avions noté la réactivité remarquable du méthylène d'un groupe éthyle. Il n'en est pas de même dans les alcools secondaires, puisque même le pentanol-3, qui possède deux sites méthyléniques, ne réagit pas par les hydrogènes en β de l'hydroxyle.

Dans la série étudiée, il est curieux de constater que l'addition du pentanol-2 conduit à 10% d'alcool secondaire.

Enfin, le méthyl-3 butanol-2 et le méthyl-2 cyclohexanol réagissent fortement par leur hydrogène tertiaire.

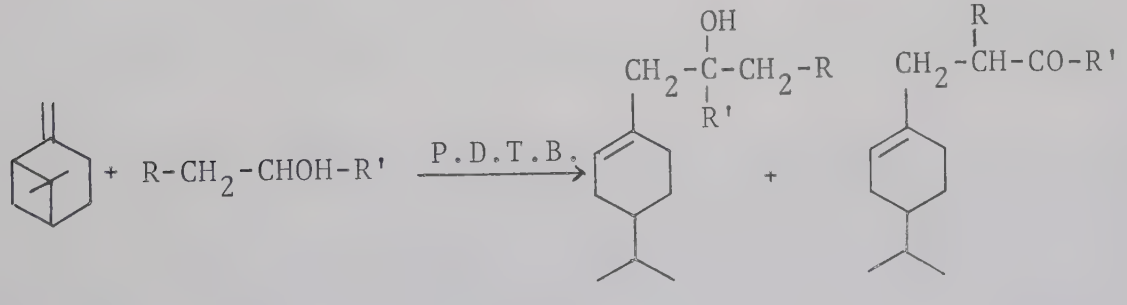
Nous retrouvons donc l'ordre classique des réactivités radicalaires des hydrogènes.

2 - PRODUITS CARBONYLES

La présence d'une bande C=O d'intensité variable, dans tous les spectres infrarouges des produits d'addition, nous a conduit à étudier la nature et l'origine de ces dérivés carbonylés.

Le peroxyde de di-t-butyle se décompose thermiquement en acétone qui, même en faible quantité, peut s'additionner sur le β-pinène si l'alcool en excès est peu réactif. Dans les produits d'addition des alcools secondaires, nous n'avons pas décelé la présence de (p-menthène-1 yl-7) acétone.

VOROB'EV et NIKISHIN ([46]) ont signalé la présence d'octyl-2 cyclohexanone dans le produit d'addition du cyclohexanol sur l'octène-1. Nous avons généralisé ce phénomène. En effet, la chromatographie gazeuse montre que lors de la condensation d'alcools secondaires, il se forme, en quantité variable, le composé d'addition de la cétone correspondante.



Toutes ces cétones, que nous identifions au pic III, sont déjà connues ([35]).

Dans certains cas, la bande CO en infrarouge du produit brut est très peu intense : la cétone d'addition n'a pu être alors décelée.

Un dosage de ces dérivés carbonylés, en chromatographie gazeuse, a donné les résultats suivants :

R-CHOR-R'	(β + R-CO-R') %	R-CHOH-R'	(β+R-CO-R') %
Isopropanol	0	Butanol-2	non décelé
Pentanol-2	non décelé	Méthyl-3 butanol-2	14
Octanol-2	non décelé	Phényl-1 éthanol	non décelé
Pentanol-3	8	Méthyl-2 cyclohexanol	40
Cyclohexanol	15	Méthyl-4 cyclohexanol	13
Méthyl-3 cyclohexanol	8	Cyclopentanol	non décelé

Pour expliquer la formation des dérivés carbonylés, nous proposons le mécanisme suivant :

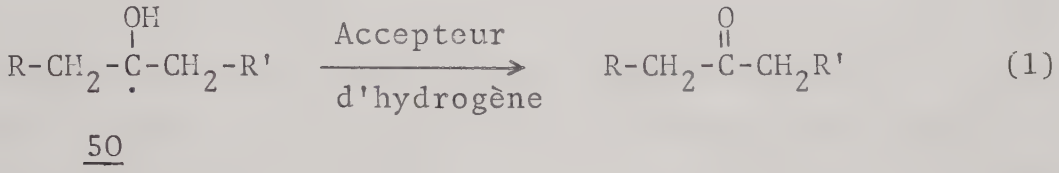
Dans la première étape de propagation, l'alcool secondaire subit une attaque du radical initiateur $(CH_3)_3CO.$ et conduit au radical intermédiaire 50.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}R' + (CH_3)_3CO. \longrightarrow (CH_3)_3COH + R\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}OH\text{-}CH_2\text{-}R'$$

50

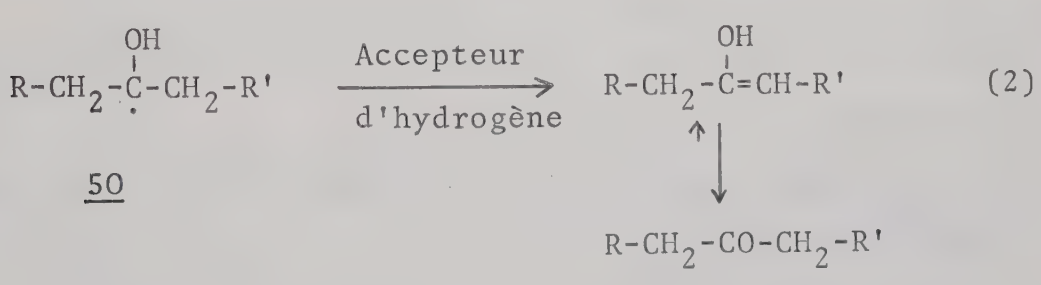
La présence dans le milieu d'accepteurs d'hydrogène (radicaux libres tels que radicaux t-butoxy) permet d'envisager deux évolutions du radical 50.

- Extraction de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle: il y a donc formation de cétone.



(1)

- Capture d'un atome d'hydrogène du méthylène en β de l'hydroxyle : le radical 50 conduit alors à l'énol qui est en équilibre avec la cétone.



(2)

Donc, quelque soit l'évolution du radical 50, il y a formation de cétone qui, bien qu'en faible quantité, se fixe sur le β-pinène.

Si l'on considère les résultats expérimentaux, nous remarquons que les alcools secondaires possédant un hydrogène tertiaire en β de l'hydroxyle, conduisent à des composés cétoniques. Il n'en est plus de même lorsque le site réactif est un méthylène ou un méthyle. Ainsi, la formation de cétone dépend de la réactivité des hydrogènes en β de l'hydroxyle. Donc, il est très probable que le radical 50 évolue suivant la réaction (2).

Ce mécanisme de réaction permet d'interpréter tous les résultats expérimentaux.

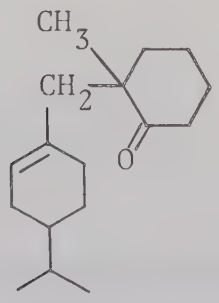
- Alcools linéaires

Le fort pourcentage de cétone obtenue dans le cas du méthyl-3 butanol-2 s'explique par la grande mobilité de son hydrogène tertiaire. Pour le pentanol-3, la formation de composé cétonique (environ 8%) peut être due à la présence de deux méthylènes situés de part et d'autre du carbone fonctionnel.

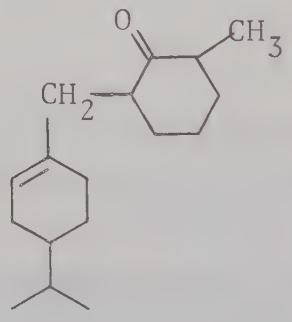
- Cyclanols

Le produit d'addition du cyclohexanol sur le β-pinène contient 15% de (p-menthène-1 yl-7)-2 cyclohexanone. La réactivité des hydrogènes en position 2 par rapport à l'hydroxyle paraît plus grande dans les cyclanols que celle des hydrogènes des alcanols.

Pour le méthyl-2 cyclohexanol, il peut se former deux cétones.



51



Par chromatographie, on met en évidence une seule cétone. Il s'agit vraisemblablement de la cétone 51 ; cette cétone se forme par addition radicalaire de la méthyl-2 cyclohexanone sur le β-pinène ([35]).

Le méthyl-3 cyclohexanol donne 8% de composé cétonique, soit deux fois moins que dans le cas du cyclohexanol. Il semble donc que le substituant en position 3 gêne l'extraction des hydrogènes du carbone 2.

En position 4, le groupe méthyle n'a plus d'influence et nous retrouvons pratiquement les résultats du cyclohexanol.

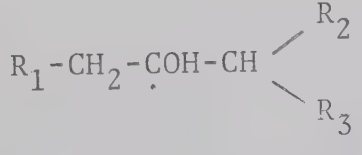
Enfin, notons que le cyclopentanol ne donne pas lieu à des réactions semblables. Il est possible que la géométrie du cycle à 5 chaînons ne soit pas favorable à la formation de l'énol intermédiaire.

RESUME ET CONCLUSION

Les alcools secondaires s'additionnent sur le β-pinène pour donner principalement des alcools tertiaires de structure p-menthénique.

Dans certains produits d'addition, nous avons décelé la présence d'alcools secondaires. Ces derniers résultent d'une attaque radicalaire du substrat sur les hydrogènes situés en β de l'hydroxyle.

Nous avons également montré qu'il se forme, en quantité variable, le composé d'addition de la cétone correspondante. La présence de cette dernière dans le milieu réactionnel s'explique par l'extraction d'un atome d'hydrogène situé en β dans le radical :



Dans tous les cas, nous avons observé la séquence classique de réactivité radicalaire des hydrogènes :

$$CH \quad CH_2 \quad CH_3$$

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

(p-menthène-1 yl-7)-2 propanol-2 41a

1) Addition de l'isopropanol

Isopropanol	600 g (10 moles)
β-pinène	136 g (1 mole)
Peroxyde de di-t-butyle	29 g (0,2 mole)

On obtient 28 g (Rdt = 14%) de produit brut d'addition.

Par chromatographie sur silice, on isole le (p-menthène-1 yl-7)-2 propanol-2 41a.

$Eb_{0,5}$ = 90° ; n_D^{20} = 1,4790 ; d_4^{20} = 0,9235 ; $(\alpha)_D$ = -70°,3

RM calc. = 61,09 ; RM tr. = 61,28

Analyse : $C_{13}H_{24}O$, Calc.% : C 79,54 H 12,32 O 8,15
Tr. : 79,72 12,11 8,35

2) Condensation magnésienne sur la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone

A une solution éthérée de bromure de méthylmagnésium, préparée à partir de 1,5 g (0,06 at-g) de magnésium, ajouter 9 g (0,05 mole) de méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone 17, diluée dans 20 cm^3 d'éther anhydre. Après hydrolyse avec une solution de chlorure d'ammonium et extraction, on distille 7,5 g (Rdt = 75%) de (p-menthène-1 yl-7)-2 propanol-2 41a.

$Eb_{0,35}$ = 82° ; n_D^{20} = 1,4794 ; d_4^{20} = 0,9280 ; $(\alpha)_D$ = -57°,8

RM calc. = 61,09 ; RM tr. = 61,03

Analyse : $C_{13}H_{24}O$, Calc.% : C 79,54 H 12,32 O 8,15
Tr. : 79,65 12,43 8,11

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J= 6 Hz) (isopropyle)
- 1 multiplet à 5,4 ppm (H oléfinique)
- 1 singulet à 2,06 ppm (>-CH_2-)
- 1 singulet à 1,15 ppm (CH_3-C-OH)

(p-menthène-1 yl-7)-2 butanol-2 41b

1) Addition du butanol-2

Butanol-2 ..... 370 g (5 moles)
β-pinène ..... 68 g (0,5 mole)
Peroxyde de di-t-butyle.. 14,6 g (0,1 mole)

On obtient 10 g (Rdt = 9,5%) de produit brut d'addition.

Par chromatographie sur silice, on isole l'alcool 41b.

$Eb_{0,45}$ = 105° ; n_D^{20}= 1,4823 ; d_4^{20}= 0,9167 ; $(\alpha)_D$=-60°,3

RM calc. = 65,71 ; RM tr. = 65,45

Analyse : $C_{14}H_{26}O$, Calc.% : C 79,93 H 12,46 O 7,61
Tr. : 80,02 12,16 7,88

2) Condensation magnésienne sur la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone

Par condensation du bromure d'éthylmagnésium sur la cétone 17, suivant la technique précédemment décrite, on obtient avec un rendement de 80% le (p-menthène-1 yl-7)-2 butanol-2 41b.

$Eb_{0,2}$ = 85° ; n_D^{20}= 1,4823 ; d_4^{20}= 0,9150 ; $(\alpha)_D$=-43°,6

RM calc. = 65,71 ; RM tr. = 65,57

Analyse : $C_{14}H_{26}O$, Calc.% : C 79,93 H 12,46 O 7,61
Tr. : 80,24 12,44 7,81

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,4 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J=6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,06 ppm ($\rangle$-CH_2-)
- 1 singulet à 1,05 ppm (CH_3-C-OH)

(p-menthène-1 yl-7)-2 pentanol-2 41c

1) Addition du pentanol-2

Pentanol-2 ..... 440 g (5 moles)
β-pinène ..... 68 g (0,5 mole)

Peroxyde de di-t-butyle ..... 14,6 g (0,1 mole)

On obtient 22,5 g (Rdt = 10%) de produit brut d'addition.

Par chromatographie sur silice, on isole l'alcool 41c.

$Eb_{0,15}$ = 96° ; n_D^{20} = 1,4794 ; d_4^{20} = 0,9114 ; $(\alpha)_D$ = -55°,64

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 69,85

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 80,58 12,40 7,21

2) Condensation magnésienne sur la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone

Par condensation du bromure de propylmagnésium sur la cétone 17, on obtient le (p-menthène-1 yl-7)-2 pentanol-2 avec un rendement de 80%.

$Eb_{0,15}$ = 94° ; n_D^{20} = 1,4781 ; d_4^{20} = 0,9100 ; $(\alpha)_D$ = -26°,22

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 69,97

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 80,51 12,52 7,05

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,4 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,03 ppm ($\gg CH_2$-)
- 1 singulet à 1,06 ppm ($\underline{CH_3}$-C-OH)

Méthyl-3 (p-menthène-1 yl-7)-2 butanol-2 41d

1) Addition du méthyl-3 butanol-2

Méthyl-3 butanol-2	440 g (5 moles)
β-pinène	68 g (0,5 mole)
Peroxyde de di-t-butyle	14,6 g (0,1 mole)

On obtient 18 g (Rdt = 8%) de produit brut d'addition.

Par chromatographie sur silice, on isole l'alcool 41d.

$Eb_{0,15}$ = 96° ; n_D^{20} = 1,4815 ; d_4^{20} = 0,9110 ; $(\alpha)_D$ = -41°,21

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 70,12

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 80,35 12,45 7,20

2) Condensation magnésienne sur la méthyl(p-menthène-1 yl-7) cétone

La condensation du bromure d'isopropylmagnésium sur la cétone 17 conduit, avec un rendement de 50%, au méthyl-3 (p-menthène-1 yl-7)-2 butanol-2 41d.

$Eb_{0,15}$ = 94° ; n_D^{20} = 1,4820 ; d_4^{20} = 0,9105 ; $(\alpha)_D$ = -21°,62

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 70,25

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 80,39 12,39 7,31

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,38 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J = 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,03 ppm ($\gg CH_2$-)

(p-menthène-1 yl-7)-2 octanol-2 41e

1) Addition de l'octanol-2

Octanol-2	680 g (5 moles)
β-pinène	68 g (0,5 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..	14,6 g (0, 1 mole)

On obtient 19 g (Rdt = 8%) de produit brut d'addition.

Par chromatographie sur silice, on isole l'alcool 41e.

$Eb_{0,2}$ = 130° ; n_D^{20} = 1,4770 ; d_4^{20} = 0,8965 ; $(\alpha)_D$ = -30°,56

RM calc. = 84,18 ; RM tr. = 83,87

Analyse : $C_{18}H_{34}O$, Calc.% : C 81,13 H 12,86 O 6,01
Tr. : 81,22 12,72 5,90

2) Condensation magnésienne sur la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone

La condensation du bromure d'hexylmagnésium sur la cétone 17, conduit avec un rendement de 80% au (p-menthène-1 yl-7)-2 octanol-2 41e.

$Eb_{0,1}$ = 120° ; n_D^{20} = 1,4772 ; d_4^{20} = 0,8956 ; $(\alpha)_D$ = -45°,25

RM calc. = 84,18 ; RM tr. = 83,95

Analyse : $C_{18}H_{34}O$, Calc.% : C 81,13 H 12,86 O 6,01
Tr. : 81,44 12,68 5,85

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,4 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J= 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,03 ppm ($\gg CH_2$-)
- 1 singulet à 1,06 ppm (CH_3-C-OH)

Phényl-1 (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol 41f

1) Addition du phényl-1 éthanol

Phényl-1 éthanol..... 610 g (5 moles)
β-pinène ..... 68 g (0,5 mole)
Peroxyde de di-t-butyle .. 14,6 g (0,1 mole)

On obtient 13 g de produit brut d'addition.

L'alcool 41f n'a pu être isolé par chromatographie sur silice mais sa présence dans le produit d'addition a été vérifiée en chromatographie gazeuse par comparaison avec un échantillon de référence.

2) Condensation magnésienne sur la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone

Par condensation du bromure de phénylmagnésium, on obtient, avec un rendement de 50%, le phényl-1 (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol.

$Eb_{0,15}$ = 125° ; n_D^{20}= 1,5280 ; d_4^{20}= 0,9886 ; $(\alpha)_D$=-45°,32

RM calc. = 80,58 ; RM tr. = 80,36

Analyse : $C_{18}H_{26}O$, Calc.% : C 83,66 H 10,14 O 6,20
Tr. : 83,77 10,20 6,08

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,35 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,83 ppm (J= 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,36 ppm ($\gg \underline{CH_2}-$)
- 1 singulet à 1,45 ppm (CH_3-C-OH)
- 1 massif à 7,20 ppm (noyau benzénique).

(p-menthène-1 yl-7)-3 pentanol-3 42

1) Addition du pentanol-3

Pentanol-3 ..... 440 g (5 moles)
β-pinène ..... 68 g (0,5 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ... 14,6 g (0,1 mole)

On obtient 18 g (Rdt = 8%) de produit brut d'addition.

$Eb_{0,15}$ = 100° ; n_D^{20}= 1,4825 ; d_4^{20}= 0,9095 ; $(\alpha)_D$=-57°,0

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 70,27

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 80,42 12,33 7,44

2) Condensation magnésienne sur l'éthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone

Par condensation de l'éthylmagnésium sur la cétone 28a, on obtient avec un rendement de 70% le (p-menthène-1 yl-7)-3 pentanol-3 42.

$Eb_{0,2}$ = 105° ; n_D^{20} = 1,4815 ; d_4^{20} = 0,9080 ; $(\alpha)_D$ = -24°,8

RM calc. = 70,33 ; RM tr. = 70,38

Analyse : $C_{15}H_{28}O$, Calc.% : C 80,29 H 12,58 O 7,13
Tr. : 79,92 12,20 7,20

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,40 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,90 ppm (J= 6 Hz) (isopropyle)
- 1 singulet à 2,01 ppm ($\gg CH_2-$)

(p-menthène-1 yl-7)-1 cyclopentanol 43

Addition du cyclopentanol

Cyclopentanol ..... 200 g (2,3 moles)
β-pinène ..... 31 g (0,23 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 6 g (0,045 mole)

On obtient 8 g (Rdt = 16%) de produit brut d'addition.

L'alcool 43 est isolé par chromatographie sur silice.

$Eb_{0,15}$ = 80° ; n_D^{20} = 1,4948 ; d_4^{20} = 0,9508 ; $(\alpha)_D$ = -25°,68

RM calc. = 68,13 ; RM tr. = 68,06

Analyse : $C_{15}H_{26}O$, Calc.% : C 81,02 H 11,79 O 7,19
Tr. : 81,21 11,65 7,23

Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4)

- 1 multiplet à 5,5 ppm (H oléfinique)
- 1 doublet centré à 0,86 ppm (J= 6 Hz) (isopropyle).

- 1 singulet à 2,15 ppm ($\gg\!-\underline{CH_2}-$).

Les alcools tertiaires d'addition des cyclohexanols sur le β-pinène n'ont pu être isolés par chromatographie sur silice.

(p-menthène-1 yl-7)-1 cyclohexanol 44a

Cyclohexanol ..... 800 g (8 moles)
β-pinène ..... 109 g (0,8 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 24 g (0,16 mole)

On obtient 32 g de produit brut d'addition ($Eb_{0,25}$=130°)

Méthyl-2 (p-menthène-1 yl-7)-1 cyclohexanol 44b

Méthyl-2 cyclohexanol ..... 342 g (3 moles)
β-pinène ..... 41 g (0,3 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 9 g (0,6 mole)

On obtient 7,5 g de produit brut d'addition ($Eb_{0,3}$=130°)

Méthyl-3 (p-menthène-1 yl-7)-1 cyclohexanol 44c

Méthyl-3 cyclohexanol ..... 456 g (4 moles)
β-pinène ..... 54 g (0,4 mole)
Peroxyde de di-t-butyle ..... 12 g (0,08 mole)

On obtient 11 g de produit brut d'addition ($Eb_{0,15}$=115°)

Méthyl-4 (p-menthène-1 yl-7)-1 cyclohexanol 44d

Méthyl-4 cyclohexanol	250 g (2,2 moles)
β-pinène	30 g (0,22 mole)
Peroxyde de di-t-butyle	6,5 g (0,044 mole)

On obtient 8 g de produit brut d'addition ($Eb_{0,2}$=120°).

CONCLUSION

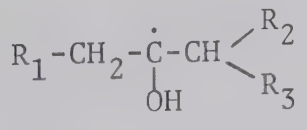
RESUME ET CONCLUSION

L'addition radicalaire de nombreux alcools sur le β-pinène, en présence de peroxyde de di-t-butyle, a conduit à des composés de structure p-menthénique.

Le produit majoritaire d'addition provient d'une attaque radicalaire du substrat sur l'hydrogène vicinal de l'hydroxyle. Ainsi, les alcools primaires et secondaires, additionnés sur le β-pinène, ont donné respectivement des alcools secondaires et tertiaires. Seul le méthanol conduit à un alcool primaire.

Nous avons envisagé la possibilité d'une attaque radicalaire sur les hydrogènes situés en β de l'hydroxyle. Nous n'avons jamais observé l'extraction d'un atome d'hydrogène d'un groupe méthyle. Il en est de même pour les hydrogènes d'un méthylène, sauf dans le cas du butanol-1 et du pentanol-2. Par contre un hydrogène tertiaire présente une réactivité importante.

De plus, nous avons montré que, lors de la condensation d'alcools secondaires, on obtient en quantité variable le composé d'addition de la cétone correspondante. Ce dérivé carbonylé se forme par extraction d'un atome d'hydrogène situé en β de l'hydroxyle dans le radical :



Tous ces résultats sont en accord avec la séquence

de réactivité radicalaire des hydrogènes :

$$CH \gg CH_2 > -CH_3$$

Pour identifier chimiquement l'alcool primaire résultant de l'addition du méthanol, nous avons cherché à le préparer par une autre voie. La déshydratation de l'hydroxy-1 isopropyl-4 cyclohexylacétate de méthyle conduisant à un mélange de deux esters, nous n'avons pu obtenir cet alcool à l'état pur.

Nous avons alors additionné le diméthylformamide et le formiate de méthyle sur le β-pinène. A partir des produits d'addition, on passe à l'acide (p-menthène-1) yl-7 carboxylique qui est réduit en (p-menthène-1) yl-7 méthanol.

Le diméthylformamide réagit autant par son hydrogène formique que par ses hydrogènes situés en α de l'atome d'azote. Dans le cas du formiate de méthyle, les hydrogènes du groupe alcoxy sont très peu réactifs.

Pour identifier chimiquement les alcools secondaires résultant de l'addition d'alcools primaires, nous avons envisagé la condensation des aldéhydes sur le β-pinène.

Nous avons ainsi été amenés à reprendre un travail de WATANABE qui décrivait le produit d'addition de l'acétaldéhyde sur le β-pinène comme étant l'acétyl-10 pinane. Nous avons montré qu'il n'en était rien et que le composé d'addition 1/1 contenait, à côté de la méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone, de faibles quantités de son isomère conjugué et de p-menthène-1 yl-7 éthanal. La présence de ce dernier montre que les hydrogènes du groupe méthyle de l'éthanal réagissent de façon appréciable.

De plus, par fixation du radical benzoyloxy sur la

double liaison du β-pinène, il se forme du benzoate de phellandryle et non de myrtanyle,comme le prétend WATANABE.

Pour vérifier que le produit d'addition de l'éthanal sur le β-pinène ne contient pas d'acétyl-10 pinanes, nous avons préparé ces derniers à partir des myrtanols cis et trans.

La synthèse des cyano-10 pinanes, acides pinane-10 carboxyliques, hydronopols et homopinanes isomères a été réalisée. La pureté de chaque isomère a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Enfin, une étude en résonance magnétique nucléaire de ces derniers composés a été effectuée.

COMPOSES NOUVEAUX

Désignation	Eb °C/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}
(p-menthène-1)yl-7 méthanol	78/0,25	1,4836	0,9280
N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl amine	70/0,15	1,4777	0,8819
N-méthyl N-(p-menthène-1) yl-7 méthyl formamide	104/0,05	1,4910	0,9605
Formiate de (p-menthène-1) yl-7 méthyle	65/0,05	1,4717	0,9676
Hydroxy-1 isopropyl-4 cyclohexylacétate de méthyle	95/0,25	1,4651	1,0150
Isopropyl-4 cyclohexylidène-acétate de méthyle	89/0,3	1,4830	0,9700
(p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol	82/0,3	1,4800	0,9185
Méthyl (p-menthène-1 yl-7) cétone	72/0,2	1,4728	0,9204

Désignation	Eb °C/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}
(p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol	73/0,1	1,4820	0,9168
(p-menthène-1 yl-7)-1 propanol	100/0,25	1,4808	0,9149
(p-menthène-1 yl-7)-1 butanol	112/0,3	1,4778	0,9063
Méthyl-3 (p-menthène-1 yl-7)-1 butanol	103/0,1	1,4772	0,9019
(p-menthène-1 yl-7)-2 propanol-2	90/0,5	1,4790	0,9235
(p-menthène-1 yl-7)-2 butanol-2	105/0,45	1,4823	0,9167
(p-menthène-1 yl-7)-2 pentanol-2	96/0,15	1,4794	0,9114
Méthyl-3 (p-menthène-1 yl-7)-2 butanol-2	96/0,15	1,4815	0,9110
(p-menthène-1 yl-7)-2 octanol-2	130/0,2	1,4770	0,8965
phényl-1 (p-menthène-1 yl-7)-1 éthanol	125/0,15	1,5280	0,9886
(p-menthène-1 yl-7)-3 pentanol-3	100/0,15	1,4825	0,9095
(p-menthène-1 yl-7)-1 cyclopentanol	80/0,15	1,4948	0,9508

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.S. KHARASCH, H. ENGELMAN et F.R. MAYO, J. org. Chem., 1937, 2, 288

(2) D.H. HEY et W.A. WATERS, Chem. Rev., 1937, 21, 169

(3) J.I.G. CADOGAN et D.H. HEY, Quart. Rev., 1954, 8, 308

(4) D.M. OLROYD, G.S. FISHER et L.A. GOLDBLATT, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 2407

(5) G. DUPONT, R. DULOU et G. CLEMENT, Bull. Soc. chim., 1950, 1115

(6) G. DUPONT, R. DULOU et G. CLEMENT, Bull. Soc. chim., 1951, 257

(7) M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, Bull. Soc. chim., 1955, 799

(8) R. CALAS et E. FRAINNET, C.R. Acad. Sci., 1956, 243, 595

(9) R. LALANDE et M. CAZAUX, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 4567

(10) M. CAZAUX et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, 3381

(11) J. MOULINES et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, 3387

(12) J. MOULINES, Thèse,Bordeaux, 1967

(13) F.G. BORDWELL et W.A. HEWETT, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3493

(14) S. WATANABE, Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, 68, 1621, Chem. Abstr., 1965, 63, 18 158

(15) M. S. KHARASCH, J.L. ROWE et W.H. HURRY, J. org. Chem., 1951, 16, 905

(16) Free Radicals in solution , C. WALLING, p. 49

(17) F.R. MAYO, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 2324

(18) R.A. GREGG et F.R. MAYO, Disc. Faraday Soc., 1947, 2, 328

(19) W.H. URRY, F.W. STACEY, E.S. HUYSER et O.O. JUVELAND, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 450

(20) Organic Reactions, 13, p. 135.

(21) L. FRIEDMAN et H. SHECHTER, Tetrahedron Letters, 1961, 238-42.

(22) Organic Reactions, 13, p. 139

(23) M. SEKIYA et K. OISHI, J. Pharm. Soc. Japan, 1953, 73, 1017-20

(24) R.L. FRANK, R.E. BERRY et O.L. SHOTWELL , J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3889

(25) Ch. RUECHARDT, S. EICHLER et P. PANSE, Angew. Chem., 1963, 75 (18), 85-8

(26) Organic Reactions, 1, p. 17

(27) O. ISLER, M. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RUEGG, G. RYSER et P. ZELLER, Helv. chim. Acta, 1957, 40, 1242-49

(28) V.D. VOROB'EV et G.I. NIKISHIN, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim, 1966, 1,138

(29) D. LEFORT, V.D. VOROB'EV, G.V. SOMOV et G.I. NIKISHIN, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Chim., 1967, 648

(30) G. A.R. KON, J. chem. Soc., 1931, 248-51.

(31) N. KORNBLUM, W.J. JONES et G.J. ANDERSON, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, p. 4113

(32) R. LALANDE, M.J. BOURGEOIS et Y. BAZILE, C.R. Acad. Sci., 1967, 265, 525-8

(33) R. LALANDE et Y. BAZILE, Résultats non publiés

(34) D.J. CRAM et S.D. KNIGHT, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5 838

(35) R.LALANDE et M. CAZAUX, Résultats non publiés

(36) H.C. BROWN et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2544

(37) J.C. BRAUN et G.S. FISHER, Tetrahedron Letters, 1960, 21, 9

(38) R.T. ARNOLD et P. VEERAVAGU, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5411

(39) J. ALLARD, C. VIGNALOU et M. LACOMBE, Bull. Soc. chim., 1958, 25, 196

(40) J. ALLARD et R. BERGE, Bull. Soc. chim., 1956, 23, 1788

(41) Y. CHRETIEN-BESSIERE et G. BOUSSAC, Bull. Soc. chim., 1967, 4728

(42) N. NAKAGAWA et S. SAITON, Tetrahedron Letters, 1967, 11, 1003-07

(43) G.I. POOS et L.H. SARETT, J. amer. chem. Soc., 1955, 75, 422

(44) G.I. POOS et L.H. SARETT, J. org. Chem., 1961, 26, 4814.

(45) R.L. HUANG, H.H. LEE et L.Y. WONG, J. chem. Soc., 1965, 6730-7

(46) V.D. VOROB'EV et G.I. NIKISHIN, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1966, 138-139.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

PLAN

GENERALITES 1

I - Initiateurs 3
II - Conditions de la réaction 4
III - Additions radicalaires au β-pinène 5
IV - Addition radicalaire des alcools 7

TECHNIQUES GENERALES 10

1 - Additions radicalaires 10
2 - Détermination des constantes physiques 11
3 - Caractérisations physicochimiques 11

PREMIERE PARTIE : Addition radicalaire du méthanol et de dérivés de l'acide formique au β-pinène 15

CHAPITRE I : Addition du méthanol au β-pinène 17
CHAPITRE II : Addition de dérivés de l'acide formique au β-pinène 19

I - Addition du diméthylformamide 19
2 - Addition du formiate de méthyle 21

CHAPITRE III : Synthèses à partir de l'isopropyl-4 cyclohexanone 25

CHAPITRE IV : Partie expérimentale 29

DEUXIEME PARTIE : Addition radicalaire des alcools primaires au β-pinène 39

CHAPITRE I : Addition radicalaire de l'éthanol et de l'éthanal au β-pinène 41

1 - Addition de l'éthanol au β-pinène 41
2 - Addition de l'éthanal au β-pinène 44

CHAPITRE II : Addition d'alcools primaires 53

1 - Attaque radicalaire en α de l'hydroxyle 54
2 - Attaque radicalaire en β de l'hydroxyle 57

CHAPITRE III : Synthèses en série pinanique 61

1 - Acétyl-10 pinanes cis et trans 61
2 - Hydronopols et homopinanes cis et trans 64
3 - Etude de résonance magnétique nucléaire 65

CHAPITRE IV : Partie expérimentale 69

TROISIEME PARTIE : Addition radicalaire des alcools secondaires au β-pinène 91

CHAPITRE I : Etude des réactions et du produit majoritaire 93

1 - Réactions d'addition 93
2 - Etude du produit majoritaire 95

CHAPITRE II : Identification des produits secondaires 101

1 - Attaque radicalaire en β de l'hydroxyle 102
2 - Produits carbonylés 107

CHAPITRE III : Partie expérimentale 113

CONCLUSION 125

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

CONFORMATION ET STRUCTURE DES CHAINES CARBONEES DES ALCANES, ACIDES GRAS ET LIPIDES

Vu et approuvé :
Bordeaux, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
J. BABIN